

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 246

7. Mai 1941

Heft 3, S. 227—330

## Die Basenstärke der Arsinoxyde und analoger Verbindungen aus der Stickstoff- und Schwefelgruppe

VON PAUL NYLÉN

Mit 3 Abbildungen im Text

Die Kenntnis der Basenstärke von Oxyden des Typus  $R_3XO$  ( $R = \text{Alkyl}$ ;  $X = N, P, As \text{ oder } Sb$ ) bzw.  $R_2YO$  ( $Y = S, Se \text{ oder } Te$ ) ist sehr mangelhaft. In der älteren Literatur hat man sich des öfteren mit der Feststellung begnügt, daß die Oxyde die Fähigkeit haben, mit Säuren Additionsprodukte zu bilden. Daneben findet man vereinzelte und teilweise irreführende Angaben über die Stärke, wie z. B. ihr Verhalten gegen Indikatoren und ihre Fähigkeit, aus Salzlösungen Metallhydroxyde auszufällen.

HANTZSCH und HIBBERT<sup>1)</sup> suchten durch Leitfähigkeitsmessungen an den Salzen Kenntnis über die Basenstärke zu gewinnen. Derartige Messungen sind aber — unter anderem des großen Betrags wegen, mit dem das Hydroxoniumion zur gesamten Leitfähigkeit beiträgt — nicht immer geeignet, ein richtiges Bild von der Basenstärke zu geben.

Die ersten quantitativen Angaben über die Basenstärke der hier in Rede stehenden Oxyde stammen von LOWRY und Mitarbeitern<sup>2)</sup>. Durch potentiometrische Messungen mit der Glaselektrode konnten sie Näherungswerte für die Basenstärke von Trimethylstibinoxyd, Dimethyl- und Diäthyltelluroxyd angeben. Diese Werte stimmen der Größenordnung nach mit den in dieser Arbeit gefundenen Stärkekonstanten überein.

In der ersten Mitteilung dieser Reihe<sup>3)</sup> wurde über die Ergebnisse potentiometrischer Bestimmungen der Basenstärke einiger Amin- und Phosphinoxyde berichtet. Es stellte sich heraus, daß die

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH u. H. HIBBERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907), 1508.

<sup>2)</sup> T. M. LOWRY, R. GOLDSTEIN u. F. L. GILBERT, J. chem. Soc. [London] **1928**, 307; F. L. GILBERT u. T. M. LOWRY, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1997, 3179; T. M. LOWRY, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 1590, 1595.

<sup>3)</sup> P. NYLÉN, Tidsskr. Kjemi Bergves. **18** (1938), 48.

Aminoxyde eine geringe, aber immerhin gut meßbare Basenkonstante haben, die etwa 4—5 Zehnerpotenzen kleiner als die des Ammoniaks ist. Die Phosphinoxyde dagegen zeigten sich so schwach basisch, daß ihre protophile Natur in wäßrigem Medium nicht nachweisbar war. Es war deshalb verlockend, die Untersuchung auf analoge Oxyde der Elemente Arsen und Antimon sowie auf die Oxyde von Schwefel, Selen und Tellur auszudehnen.

**Methodisches.** Wie in der früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde der zur Ermittlung der Basenstärke erforderliche Wert der Wasserstoffionenaktivität  $a_H$  auf potentiometrischem Wege mittels der Chinhydronelektrode bestimmt. Die Versuchslösungen wurden gewöhnlich durch Versetzen einer geeigneten Menge Salz der betreffenden Oxyde mit einer geeigneten Menge kohlensäurefreier Natronlauge erhalten. Als Bezugselektrode diente eine Chinhydronelektrode in der MICHAELIS'schen Acetatlösung (0,1-n HAc + 0,1-m NaAc). Das  $p_{a_H}$  dieser Lösung wurde gleich 4,62 angenommen. Bezüglich der Wahl dieses Wertes sowie der übrigen Vorsichtsmaßregeln sei auf die erste Mitteilung verwiesen.

Alle Messungen wurden in einem Wasserthermostaten bei  $20^\circ \pm 0,03^\circ$  ausgeführt.

### Präparatives

**(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AsBr<sub>2</sub>:** Das nach HANTZSCH und HIBBERT<sup>2)</sup> durch Grignardieren dargestellte Trimethylarsin wurde mit Brom in das Dibromid übergeführt. Dieses läßt sich vorteilhaft aus Eisessig umkristallisieren. Es wurde im Vakuum über Kali getrocknet.

Brom: Gef. 57,01%; ber. 57,12%

Äquivalentgewicht: Gef. 139,9; ber. 139,9.

**(CH<sub>3</sub>)AsO·HNO<sub>3</sub>:** Umkristallisiert aus absolutem Äthanol. Schmelzpunkt 128—129°.

Äquivalentgewicht: Gef. 198,4; ber. 199,0.

**(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>AsBr<sub>2</sub>:** Analog wie das Methylderivat dargestellt; wurde aus Ligroin umkristallisiert.

Brom: Gef. 49,52%; ber. 49,65%

Äquivalentgewicht: Gef. 160,4; ber. 160,9.

**(CH<sub>3</sub>)SbBr<sub>2</sub>:** Hergestellt nach HANTZSCH und HIBBERT<sup>2)</sup>. Umkristallisiert aus absolutem Äthanol.

Brom: Gef. 48,95%; ber. 48,93%

Äquivalentgewicht: Gef. 163,7; ber. 163,3.

<sup>1)</sup> P. NYLÉN, Tidsskr. Kjemi Bergves. 18 (1938), 48.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH u. H. HIBBERT, Ber. dtsh. chem. Ges. 40 (1907), 1508.



$(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$ : Das in üblicher Weise aus Dimethylsulfid und Salpetersäure dargestellte Produkt wurde zweimal aus absolutem Äthanol umkristallisiert.

Äquivalentgewicht: Gef. 141,7; ber. 141,1.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$ : Hergestellt nach PUMMERER<sup>1)</sup> aus Diäthylsulfid und Perhydrol in Eisessig. Nach dem Entwässern mit Kali wurde zweimal im Vakuum destilliert. Für die Messungen diente eine ohne Siedeintervall übergehende Mittelfraktion.

Das für die Darstellung der Selen- und Tellurverbindungen erforderliche  $\text{Na}_2\text{Se}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{Te}$  wurde nach TSCHUGAJEW und CHLOPIN<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Rongalit auf Selen bzw. Tellur in alkalischer Lösung gewonnen.

$(\text{CH}_3)_2\text{SeO} \cdot \text{HNO}_3$ : Wurde zweimal aus absolutem Äthanol umkristallisiert.

Äquivalentgewicht: Gef. 188,4; ber. 188,0.

$(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ : Aus Wasser und dann aus Äthanol umkristallisiert.

Chlor: Gef. 31,18%; ber. 31,03%

Äquivalentgewicht: Gef. 117,5; ber. 114,3.

$(\text{CH}_3)_2\text{Te} \cdot \text{HNO}_3$ :

Tellur: Gef. 55,05%; ber. 53,94%

Äquivalentgewicht: Gef. 234,8; ber. 236,6.

Der Wunsch, auch höhere Homologen dieser Verbindungstypen systematisch zu erforschen, konnte nicht durchgeführt werden, da wohldefinierte, in Wasser lösliche Derivate in der Regel fehlen.

Das Arbeiten mit den Se- und Te-Verbindungen war wegen ihres ekelartigen, durchdringenden Geruchs sehr unangenehm.

### Berechnung und Ergebnisse

Den Basencharakter eines Oxyds  $\text{R}_3\text{XO}$  fassen wir in dieser Arbeit gemäß den herrschenden Ansichten als eine Aufnahme eines Protons auf, das an das eine der drei einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs gebunden wird:



<sup>1)</sup> R. PUMMERER, Ber. dtsh. chem. Ges. 43 (1910), 1407.

<sup>2)</sup> L. TSCHUGAJEW u. W. CHLOPIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 47 (1914), 1269.

<sup>3)</sup> Die Elektronenpaare sind nach B. EISTERT, „Tautomerie u. Mesomerie“, Sammlung Chem. u. chem. techn. Vorträge, N. F. 40 (1938), symbolisiert.

Die protophile Natur einer Base B läßt sich zweckmäßig durch die Dissoziationskonstante  $K_A$  der korrespondierenden Säure  $BH^+$  ausdrücken. Für die thermodynamische Konstante  $K_A^0$  erhalten wir dann den bekannten Ausdruck

$$pK_A^0 = pa_H + \log \frac{[BH]^+}{[B]} + \log \frac{f_{BH^+}}{f_B}.$$

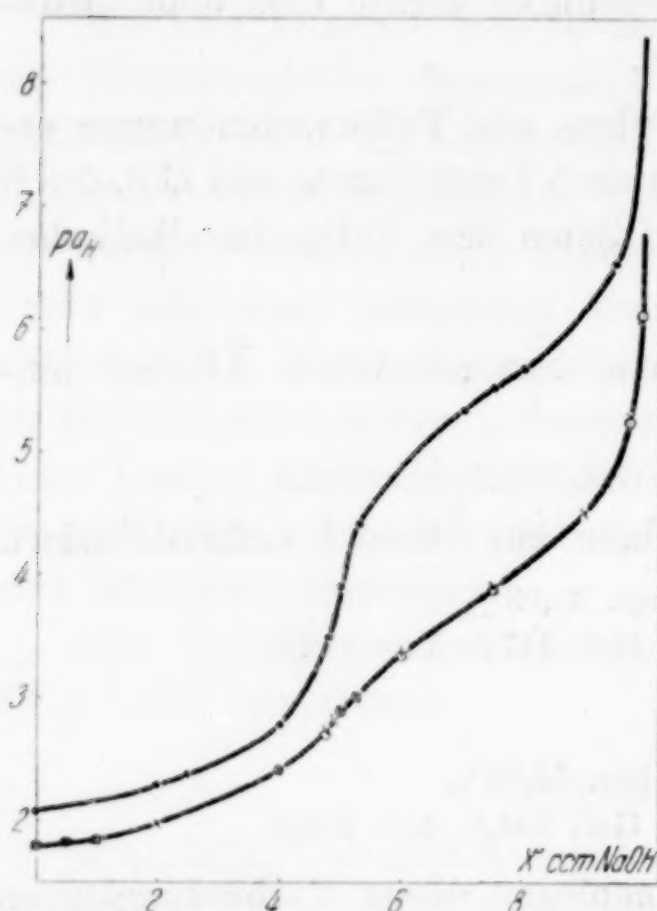


Abb. 1.

- Potentiometrische Titrationskurven
- 0,01-m  $(CH_3)_3SbBr_2$  (0,1-m KCl)  
+ X ccm 0,1-n NaOH
  - ⊙ 0,02-m  $(CH_3)_3AsBr_2$  (0,1-m KCl)  
+ X ccm 0,2-n NaOH
  - × 0,02-m  $(C_2H_5)_3AsBr_2$  (0,1-m KCl)  
+ X ccm 0,2-n NaOH

tels der Kubikwurzelformel von BJERRUM und UNMACK für NaCl bei  $20^\circ$  (interpoliert) berechnet.

Bei den Dibromiden von As und Sb wurden zur Orientierung über die Aciditätsverhältnisse einige Titrationskurven aufgenommen. Die in die Abb. 1 eingezeichneten Kurven wurden folgendermaßen erhalten: Eine Stammlösung des betreffenden Bromids, die außer-

Setzen wir die Summe der beiden experimentell zugänglichen Glieder (vgl. jedoch unten)  $pa_H$  und  $\log \frac{[BH]^+}{[B]}$  gleich  $K_A$ <sup>1)</sup> und führen wir für die Aktivitätskoeffizienten  $f_{BH^+}$  und  $f_B$  die bekannten Ausdrücke nach DEBYE-HÜCKEL ein, so erhalten wir zur Ermittlung von  $pK_A^0$  die Gleichung

$$pK_A^0 = pK_A - 0,5 \sqrt{\mu} + \beta \mu.$$

Durch Veränderung der Ionenstärke  $\mu$  läßt sich  $pK_A^0$  aus dieser Gleichung graphisch extrapolieren.

$[BH^+]$  bzw.  $[B]$  können oft gleich den Konzentrationen der freien Säure bzw. der freien Base gesetzt werden. In den Fällen, in denen zur Ermittlung von  $[BH^+]$  und  $[B]$  die Wasserstoffionenkonzentration  $h$  erforderlich ist, wurde  $h$  aus der gemessenen Wasserstoffionenaktivität vermit-

<sup>1)</sup>  $K_A$  ist identisch mit der sogenannten „unvollständigen Dissoziationskonstanten“ von BJERRUM u. UNMACK, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Math.-Fys. Medd. 9 (1929), 1.

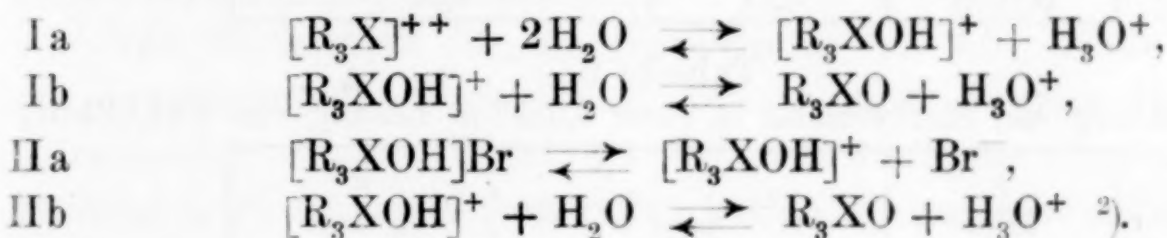


dem Kaliumchlorid enthielt, wurde mit einer abgemessenen Menge Natronlauge versetzt, die Lösung dann auf ein in allen Punkten gleiches Volumen verdünnt und ihr Potential mit der Chinhydron-elektrode gegen eine 3,5-m Kalomelelektrode gemessen.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, zeigen die Titrationskurven — vor allem die der Sb-Verbindung — einen steilen Anstieg in den Punkten, die der Zusammensetzung des Oxybromids  $[R_3XOH]Br$  entspricht.

LOWRY und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben einen ähnlichen Verlauf bei einer mit der Glaselektrode ausgeführten Titration des Trimethylstibinoxyds  $(CH_3)_3SbO$  mit Salzsäure beobachtet. Sie haben jedoch den Verlauf der Kurve in dem ersten (sauerem) Gebiet nicht erschöpfend diskutiert. Gestützt auf Leitfähigkeitsmessungen nehmen sie an, daß das Dibromid in wäßrigen Lösungen vollständig zum Oxybromid hydrolysiert wird. Ferner behaupten sie, daß dieses sich wie „ein starker binärer Elektrolyt“ verhält. Wenn mit „stark“ gemeint ist, daß das Oxybromid in wäßriger Lösung quantitativ oder nahezu quantitativ in Ionen zerfallen ist, wird der Verlauf der Titrationskurve nicht verständlich.

Wir wollen im folgenden zur Erklärung der zwei Gebiete der Titrationskurven die nachstehenden zwei Schemata I und II diskutieren:



Die beiden Schemata unterscheiden sich, wie ersichtlich, nur bezüglich der ersten Stufe. Gemäß I zerfällt das Dibromid beim Auflösen in Wasser quantitativ in die Ionen  $[R_3X]^{++}$  und  $2Br^-$ . Gemäß II wird das Dibromid quantitativ in das Oxybromid und HBr hydrolysiert, das Oxybromid ist jedoch nicht vollständig in seine Ionen gespalten.

Da in dem Kation  $[R_3X]^{++}$  X von einem Sextett von Valenzelektronen umgeben wäre, erscheint das Schema I aus elektronen-

<sup>1)</sup> T. M. LOWRY, R. GOLDSTEIN u. F. L. GILBERT, J. chem. Soc. [London] 1928, 307; F. L. GILBERT u. T. M. LOWRY, J. chem. Soc. [London] 1928, 1997, 3179; T. M. LOWRY, Ber. dtsch. chem. Ges. 63 (1930), 1590, 1595.

<sup>2)</sup> Ob dabei die neutrale Base als  $R_3XO$  oder als Hydrat  $R_3X(OH)_2$  vorliegt, bleibt unentschieden. Wenn beide Formen in Lösung im Gleichgewicht miteinander stehen, ergeben die Messungen für Stufe Ib (bzw. IIb) eine „scheinbare“ Dissoziationskonstante. Aus elektronentheoretischen Gründen ist die Form  $R_3XO$  vorzuziehen, weil sie ohne Hilfhypothesen mit der Oktetttheorie vereinbar ist.

theoretischen Gründen wenig wahrscheinlich. Die experimentellen Tatsachen sprechen auch entschieden zugunsten des Schemas II.

Einmal zeigte die reine wäßrige Lösung des Dibromids eine Wasserstoffionenkonzentration, die genau gleich der molaren Konzentration des Bromids war, was auf eine quantitative Hydrolyse des Dibromids in Oxybromid und HBr hindeutet. Nach dem Schema Ia dagegen würde man eine kleinere Wasserstoffionenkonzentration erwarten. Die tatsächliche Wasserstoffionenkonzentration wurde sowohl potentiometrisch als auch kinetisch mit der Methylacetatkatalyse nach WALKER bestimmt. Diese kinetischen Messungen, bei denen die Aktivitätsverhältnisse nicht so schwer ins Gewicht fallen, sind besonders überzeugend. Es mag genügen, die Ergebnisse der Versuche mit dem Trimethylstibinbromid zu erwähnen (Tab. 1 und 2).

Tabelle 1

Die Verseifung von Methylacetat in Bromwasserstoffsäure

[HBr]	$k \cdot 10^4$	$k_H = \frac{k}{[\text{HBr}]} \cdot 10^{-3}$
0,0985	4,01	4,07
0,0984	3,99	4,06
0,1959	8,11	4,14

Tabelle 2

Die Verseifung von Methylacetat in einer 0,0893-m Lösung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ 

$t$ Min.	$a - x$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$
0	9,90	—
316	8,82	$3,65 \cdot 10^{-4}$
444	8,42	$3,65 \cdot 10^{-4}$
1372	6,05	$3,59 \cdot 10^{-4}$
1465	5,84	$3,60 \cdot 10^{-4}$
1560	5,61	$3,64 \cdot 10^{-4}$
		$3,63 \cdot 10^{-4}$

In den Tabellen bedeutet  $k$  die gefundene monomolekulare Geschwindigkeitskonstante (nat. Log., Min.). Für die Wasserstoffionenkonzentration in der Stibinbromidlösung berechnet sich

$$\frac{k}{k_H} = \frac{3,63 \cdot 10^{-4}}{4,06 \cdot 10^{-3}} = 0,0894,$$

was vorzüglich mit der molaren Konzentration 0,0893 übereinstimmt.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, hat man in der Mitte des ersten flachen Verlaufs der Titrationskurve ein  $p_H$  von etwa 2. Dies würde, wenn Ia zutrifft, einer Säuredissoziationskonstante  $pK_A \sim 2$  entsprechen, während für die zweite Stufe Ib  $pK_A$  bei den Arsenverbindungen



etwa 4 und bei dem Stibinderivat etwa 5 beträgt (vgl. unten). Es wäre also möglich, die beiden Konstanten aus den AUERBACH'schen Titrationsgleichungen zu berechnen. Derartige Berechnungen gaben aber für die Konstante der ersten Stufe (Ia) ganz unbrauchbare Werte.

Weiterhin zeigten potentiometrische Bestimmungen der Bromidionenkonzentration, daß nicht alles Brom in Ionenform vorliegt. Bei diesen Messungen wurde das Potential einer Silber-Silberbromid-Elektrode [im wesentlichen nach BROWN<sup>1)</sup> hergestellt] in der betreffenden Bromidlösung gegen eine ähnliche Elektrode in einer Lösung von bekanntem Gehalt an Bromion (HBr + KBr) gemessen. Die Bezugslösung wurde durch Ausprobieren so gewählt, daß die Wasserstoffionen- und die Elektrolytkonzentration in den beiden Lösungen etwa denselben Wert hatten. Um reproduzierbare und konstante Potentiale zu erhalten, erwies es sich als notwendig, mit sauerstofffreien Lösungen zu arbeiten. Messungen mit mehreren Paaren von Elektroden ergaben folgendes:

Eine 0,0107-molare Lösung von Trimethylarsinbromid hatte eine Bromionenkonzentration von 0,0201, d. h. das Oxybromid  $[(CH_3)_3AsOH]Br$  ist zu 93,5% nach dem Schema IIa in Ionen zerfallen. Für eine 0,01005-m Lösung von  $(C_2H_5)_3AsBr_2$  wurde ein Dissoziationsgrad von etwa 86% gefunden, für 0,00893-m  $(CH_3)_3SbBr_2$  von etwa 88%.

Von Wichtigkeit für die Berechnung von  $pK_A$  (Stufe IIb) war die experimentelle Feststellung, daß in dem zweiten Gebiet der Titrationskurve alles Brom als Bromion vorliegt. Ebenso ergaben Messungen in Lösungen von  $(CH_3)_2TeCl_2$ , die zu mehr als der Hälfte mit Natronlauge neutralisiert waren, daß alles Chlor als Chlorion vorliegt.

In den Tab. 3—8 sind die zur Berechnung von  $pK_A$  erforderlichen Daten zusammengestellt.  $b$  bedeutet die Gesamt-Konzentration

Tabelle 3

Potentiometrische Messungen in Lösungen von  $(CH_3)_3AsBr_2 + NaOH$   $\mu = 2b$

$b$	$[Na^+]$	$pa_H$	$pK_A$	$pK_A - 0,5 \sqrt{\mu}$
29,72	46,27	3,945	3,836	3,714
11,82	18,41	3,932	3,813	3,736
4,71	7,32	3,920	3,775	(3,726)
30,25	51,41	4,217	3,845	3,722
12,04	20,46	4,193	3,815	3,738
4,79	8,14	4,200	3,801	3,752
19,52	30,22	3,916	3,821	3,722
7,77	12,02	3,913	3,801	3,739
20,00	35,25	4,346	3,833	3,733
5,99	10,55	4,333	3,810	3,755
2,38	4,20	4,341	3,785	3,750

<sup>1)</sup> A. S. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934), 646.

Tabelle 4  
 $(C_2H_5)_3AsBr_2 + NaOH$

$b$	$[Na^+]$	$p a_H$	$p K_A$	$p K_A - 0,5 \sqrt{\mu}$
19,87	30,77	3,901	3,804	3,704
5,95	9,22	3,894	3,769	3,714
1,78	2,76	3,923	3,711	(3,681)
20,00	35,99	4,400	3,794	3,694
7,96	14,32	4,364	3,747	3,684

Tabelle 5  
 $(CH_3)_3SbBr_2 + NaOH$

$b$	$[Na^+]$	$p a_H$	$p K_A$	$p K_A - 0,5 \sqrt{\mu}$
29,88	46,26	5,527	5,443	5,321
11,89	18,41	5,506	5,422	5,345
4,73	7,33	5,491	5,405	5,356
30,00	38,28	5,016	5,434	5,312
11,94	15,23	5,005	5,423	5,346
4,75	6,06	4,997	5,412	5,363
29,93	50,34	5,773	5,442	5,320
11,95	20,12	5,754	5,419	5,342
4,77	8,04	5,736	5,400	5,351

Tabelle 6  
 $(CH_3)_2SeO \cdot HNO_3 + NaOH$

$b$	$[Na^+]$	$p a_H$	$p K_A$	$p K_A - 0,5 \sqrt{\mu}$
75,00	25,18	2,382	2,562	2,425
30,00	10,06	2,492	2,573	2,486
8,98	3,01	2,728	2,627	(2,58)
60,05	40,46	2,972	2,617	2,494
24,00	16,17	3,020	2,615	2,538
7,18	4,84	3,140	2,587	2,545

Tabelle 7  
 $(CH_3)_2TeCl_2 + NaOH$

$b$	$[Na^+]$	$p a_H$	$p K_A$
29,82	46,36	6,687	6,59
8,93	13,89	6,603	6,51
3,56	5,53	6,494	6,40
31,34	37,10	5,821	6,47
9,39	11,11	5,764	6,41
2,81	3,33	5,570	6,22



Tabelle 8  
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>TeO · HNO<sub>3</sub> + NaOH

<i>b</i>	[Na <sup>+</sup> ]	<i>p a<sub>H</sub></i>	<i>p K<sub>A</sub></i>
65,2	35,3	6,50	6,42
26,0	14,1	6,47	6,40
7,8	4,2	6,46	6,39
74,7	25,2	5,98	6,27
29,8	10,1	6,03	6,32
85,0	15,1	5,39	5,95
34,0	6,0	5,52	6,18
10,2	1,8	5,59	6,25

an Oxyd, [Na<sup>+</sup>] die Konzentration an Natriumionen, die sich aus der zugesetzten Menge Natronlauge ergibt. Diese beiden Konzentrationen sind in den Tabellen in Millimol angegeben.

Die graphische Extrapolation von  $pK_A^0$  nach der Gleichung auf S. 230 sei durch 2 Beispiele erläutert (Abb. 2a und 2b).

In Abb. 2a sind auch einige Punkte eingezeichnet, die mit dem Nitrat (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AsO · HNO<sub>3</sub> anstatt mit dem Bromid als Ausgangsmaterial aufgenommen sind. Angesichts der eben geführten Diskussion in bezug auf die Dissoziationsverhältnisse des Bromids ist es von Interesse, daß man für

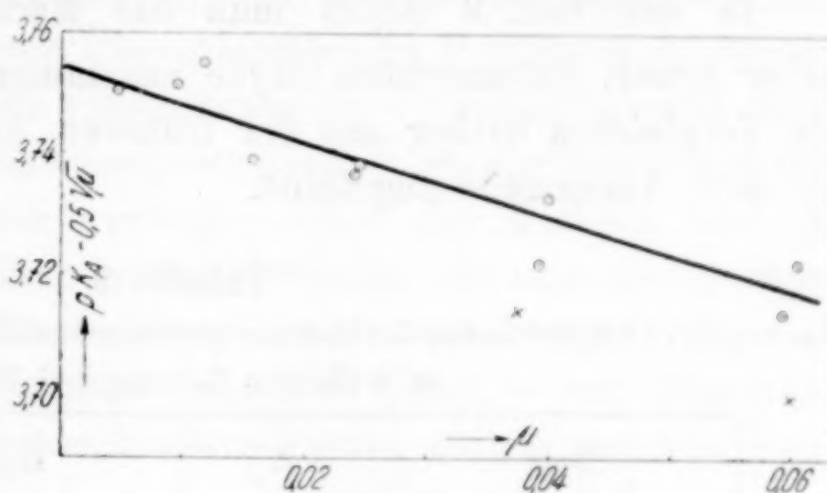


Abb. 2a. Die graphische Extrapolation von  $pK_A^0$  für (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AsO

- Messungen mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AsBr<sub>2</sub>
- × Messungen mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AsO · HNO<sub>3</sub>

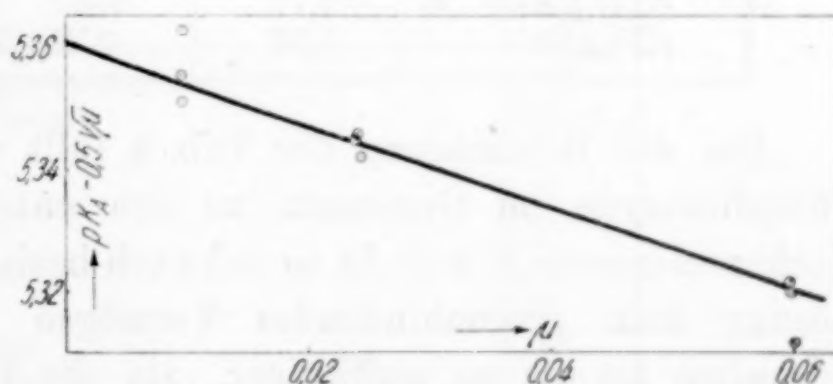
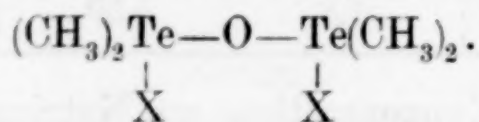


Abb. 2b. Die graphische Extrapolation von  $pK_A^0$  für (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbO

die beiden Verbindungen Werte von  $pK_A$  erhält, die innerhalb der Meßgenauigkeit und in Anbetracht der verschiedenen Elektrolytverhältnisse hinreichend übereinstimmen.

Bei dem Dimethyl-tellurchlorid (Tab. 7) sind die Werte von  $pK_A$  sehr stark sowohl von der Verdünnung als auch von dem Neutrali-

sationsgrad abhängig, was hier besonders auffällt. Denselben Effekt beobachtet man auch bei dem entsprechenden Nitrat  $(\text{CH}_3)_2\text{TeO} \cdot \text{HNO}_3$  (Tab. 8). Er kann somit nicht auf unvollständiger Dissoziation des Oxychlorids beruhen. Übrigens zeigten, wie oben hervorgehoben, potentiometrische Bestimmungen der Chlorionkonzentration in Lösungen des Dichlorids, die zu etwa drei Viertel mit Natronlauge neutralisiert waren, daß alles Chlor ionisiert war. Wahrscheinlich beruht der Gang der  $pK_A$ -Werte auf einer partiellen Überführung des Oxyds in (schwerlösliche basische) Verbindungen des Typus



In der Tab. 9 findet man die Werte von  $pK_A^0$  für die in dieser Arbeit untersuchten Oxyde zusammengestellt. Außerdem sind des Vergleiches halber aus der früheren Arbeit entnommene Werte für zwei Aminoxyde zugeführt.

Tabelle 9

Der negative Logarithmus der thermodynamischen Säuredissoziationskonstante  $K_A^0$  in wäßriger Lösung bei 20° C

Base	$pK_A^0$	Base	$pK_A^0$
$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$	4,65		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}$	5,13		
$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	0	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$	0	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$	0
$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$	3,75	$(\text{CH}_3)_2\text{SeO}$	2,55
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsO}$	3,71		
$(\text{CH}_3)_3\text{SbO}$	5,36	$(\text{CH}_3)_2\text{TeO}$	~ 6

Bei der Betrachtung der Tab. 9 fällt vor allem auf, daß die Phosphinoxyde im Gegensatz zu den entsprechenden Oxyden der Nachbarelemente N und As so schwach basisch sind, daß in wäßriger Lösung kein protonbindendes Vermögen nachweisbar ist. Dies Verhalten ist um so auffälliger, als die Basenstärke von Phenyl-dimethyl- und Phenyl-diäthyl-phosphin in 50%igem Äthanol etwas größer ist als die des Dimethylanilins<sup>1)</sup>.

In der früheren Arbeit wurde die schwache Basennatur der Phosphinoxyde auf potentiometrischem Weg festgestellt. Dasselbe Ergebnis gaben kinetische Bestimmungen der Wasserstoffionen-

<sup>1)</sup> C. DAVIES u. H. W. ADDIS, J. chem. Soc. [London] 1937, 1622.



konzentration mit der Methylacetatkatalyse nach WALKER: Die Hydrolysenkonstante in einer Lösung von 0,1-n HCl + 0,2-m Trimethylphosphinoxyd erwies sich nämlich als identisch mit der Konstante in reiner 0,1-n HCl. Diese in wäßriger Lösung vorgenommenen Versuche zeigen also, daß die Phosphinoxyde schwächere Basen als Wasser sind. Um eine protonbindende Fähigkeit dieses Verbindungstypus überhaupt feststellen zu können, muß man zu „superaciden“ Lösungsmitteln übergehen. Diesbezügliche Messungen wurden auf meinen Wunsch hin gütigst von S. TERJESEN ausgeführt. Als Lösungsmittel diente dabei wasserfreie Propionsäure, die nach SANDVED und TERJESEN<sup>1)</sup> sich vorteilhaft zur Bestimmung der relativen Stärke von schwachen Basen eignet. Eine Lösung von Trimethylphosphinoxyd in Propionsäure, die außerdem 1-m Lithium-perchlorat enthielt, wurde mit einer Lösung von Überchlorsäure in Propionsäure versetzt und die dabei stattfindende Veränderung der Protonenaktivität durch die Farbenveränderung eines geeigneten Indikators auf Grund spektralphotometrischer Messungen verfolgt. Über die Methode und die Messungsdaten wird TERJESEN später berichten. Es mag hier genügen, die von TERJESEN gefundenen Werte der Basenkonstanten  $K_B$  — in der von SANDVED und TERJESEN benutzten Skala — von Trimethylphosphinoxyd mit den entsprechenden Werten einiger anderen Basen zu vergleichen, Tab. 10.

Tabelle 10

Der negative Logarithmus der Basenkonstante  $K_B$  in wasserfreier Propionsäure.

Nach Messungen von TERJESEN. (Relative Werte bei 25° C)

Base	$p K_B$
Trimethylphosphinoxyd . . . . .	3,12
Diäthylsulfoxyd . . . . .	3,69
Acetanilid . . . . .	3,91
Acetamid . . . . .	3,12
Urinstoff . . . . .	2,24
Acetoxim . . . . .	0,62
o-Chloranilin . . . . .	0,24
Diäthylanilin . . . . .	0,16

Bekanntlich ist es MEISENHEIMER und Mitarbeiter<sup>1)</sup> gelungen, asymmetrische Phosphinoxyde, die drei verschiedene Substituenten

<sup>1)</sup> S. G. TERJESEN u. K. SANDVED, Det Kgl. Norske Videnskabers Selskabs Forhandlinger Bd. X, Nr. 30 u. 32; Det Kgl. Norske Videnskabers Selskabs skrifter 1938, Nr. 7.

<sup>2)</sup> J. MEISENHEIMER u. Mitarbeiter, Ann. d. Phys. 449 (1926), 213.

enthalten, in optische Antipoden zu spalten. Die Spaltungen, die mit Bromcamphersulfonsäure in nichtwäßrigen Lösungsmitteln wie Essigester oder Äthylnitrat durchgeführt wurden, boten Schwierigkeiten, weil die „Salze“ sehr langsam und schwierig kristallisierten. Im Hinblick auf den hier festgestellten schwachen Basencharakter der Phosphinoxyde erscheint dies nicht befremdend.

PICKARD und KENYON<sup>1)</sup> haben eine ganze Reihe von kristallisierten Verbindungen zwischen den Phosphinoxyden und gewissen Säuren dargestellt, wie z. B.  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und einzelnen organischen Säuren, wie Brenztraubensäure und Trichloressigsäure. Die Verbindungen waren vom Typus  $2\text{R}_3\text{PO} \cdot \text{HX}$  oder  $\text{R}_3\text{PO} \cdot \text{HX}$ . Schon die Zusammensetzung des ersten Typus, der am häufigsten vorkommt, deutet darauf hin, daß hier spezifische Affinitätsbeanspruchungen mitspielen. Viele von den Verbindungen sind sehr stabil und lassen sich aus Wasser umkristallisieren. „Normale“ Salze so schwacher Basen wie der Phosphinoxyde würden sich in Wasser vollständig hydrolysieren.

Es fragt sich, ob die Phosphinoxyde nicht nur bezüglich ihrer Basenstärke, sondern auch in anderer Hinsicht eine Sonderstellung gegenüber den Oxyden der Nachbarelementen einnehmen. Die Phosphinoxyde werden, ebenso wie die übrigen fünfwertigen Sauerstoffverbindungen des Phosphors, auch von den stärksten Reduktionsmitteln nicht reduziert, während im Gegensatz dazu die entsprechenden Sauerstoffverbindungen von Stickstoff und Arsen leicht reduzierbar sind<sup>2)</sup>. Es ist verlockend, zwischen diesen beiden Erscheinungen — Basenstärke und Reduzierbarkeit — einen Zusammenhang in dem Sinne zu sehen, daß die Reduktion um so leichter von statten geht, je leichter das Oxyd ein Proton anlagert. Man darf jedoch diesen Zusammenhang nicht zu weit treiben, wie das Verhalten der Sulfoxyde zeigt. Diese sind nämlich ebenso wie die Phosphinoxyde sehr schwach basisch, lassen sich jedoch leicht reduzieren.

In einer wäßrigen Lösung des Dimethyl- und Diäthylsulfoxyds läßt sich keine Protonenaffinität nachweisen. Dies wurde sowohl potentiometrisch als auch kinetisch festgestellt: Das Potential

<sup>1)</sup> R. H. PICKARD u. J. KENYON, J. chem. Soc. [London] 89 (1906), 262.

<sup>2)</sup> Es wäre von besonderem Interesse zu untersuchen, inwieweit die Phosphinoxyde sich bezüglich der Werte ihres Dipolmomentes von den Oxyden der Nachbarelemente unterscheiden.

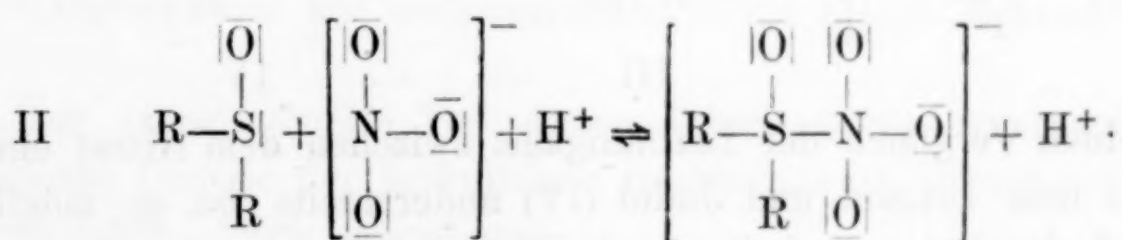
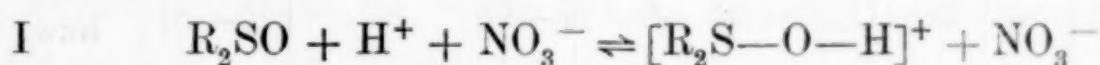


der Chinhydronelektrode in einer Lösung von Salzsäure, Salpetersäure oder Überchlorsäure wurde durch Zusatz von Diäthylsulfoxyd nicht verändert. Ebenso zeigte eine 0,02-m Lösung des Nitrats  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$  genau dasselbe Potential wie eine reine 0,02-n Lösung von Salpetersäure. Bei den kinetischen Versuchen konnte eine Veränderung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in Salpetersäure durch Zusatz von Diäthylsulfoxyd in einer Menge bis zu etwa 0,2-m nicht beobachtet werden.

In wasserfreier Propionsäure konnte TERJESEN einen schwachen Basencharakter des Diäthylsulfoxyds feststellen. Er fand eine Basenkonstante von derselben Größenordnung wie die des Acetanilids (Tab. 10).

Wegen dieses geringen Basencharakters der Sulfoxyde erscheint die Stabilität ihrer Additionsprodukten mit Salpetersäure von der Formel  $\text{R}_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$  rätselhaft. So kann man das Nitrat über Kali im Vakuumexsikkator aufbewahren, ohne daß Salpetersäure entweicht. Es läßt sich in gewissen Fällen sogar aus Wasser umkristallisieren, obwohl das Salz infolge des geringen Basencharakters des Sulfoxyds in wäßriger Lösung vollständig hydrolysiert sein sollte.

Diese Umstände lenken erhöhte Aufmerksamkeit auf eine von WHITMORE<sup>1)</sup> aufgeworfene Behauptung hin, nach der das Addukt mit Salpetersäure nicht nach I, d. h. durch Protonenaddition an das Sauerstoffatom entstanden, sondern nach II aufgebaut ist:



Im Falle II wird das Nitration mit seinem Elektronensextett am Stickstoffatom an das einsame Elektronenpaar des Schwefelatoms gebunden, wodurch eine im Sinne der Oktett-Theorie befriedigende Elektronengruppierung entsteht.

Nun haben die Aciditätsmessungen ergeben, daß I in wäßriger Lösung nicht in nachweisbarer Menge vorliegt. Ob II in größeren Mengen entstanden ist, würde sich am besten durch Überführungsversuche entscheiden lassen. In diesem Falle würde der Schwefelgehalt

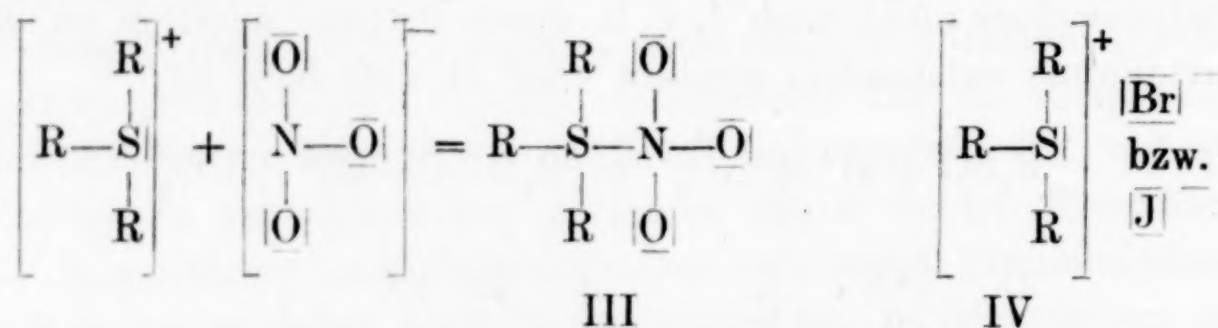
<sup>1)</sup> F. WHITMORE, Org. Chemistry, New York (1937), 164.

im Anodenraum während der Elektrolyse zunehmen; nach I würde er dagegen abnehmen. Einige orientierende Überführungsversuche — als Anode diente ein Silberstäbchen, als Kathode met. Quecksilber, das mit konz. Kupfersulfatlösung überschichtet war — an einer wäßrigen Lösung von  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$  (etwa 0,1-m) zeigten jedoch keine Veränderung des Schwefelgehalts<sup>1)</sup> im Anolyten.

Leitfähigkeitsmessungen in wäßriger Lösung von Salpetersäure mit und ohne Zusatz von Diäthylsulfoxyd gaben ebenfalls kein Anzeichen von einem Vorhandensein von II.

Ferner wurde versucht, die Existenz von II auf präparativem Wege nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$  bzw.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$  mit K-, Na-, Ba- oder Silberhydroxyd neutralisiert und die Lösung zur Kristallisation gebracht. In allen Fällen kristallisierte das einfache Nitrat der genannten Metalle aus.

Bei den Trialkylsulfoniumnitrat $\text{en}$   $[\text{R}_3\text{S}]\text{NO}_3$  könnte man ebenfalls eine der Formel II analoge Oktett-Formel III annehmen, um so mehr als die elektrostatische (COULOMB'sche) Anziehung diese Form begünstigt.



Durch einen Vergleich der Leitfähigkeit zwischen dem Nitrat einerseits und dem Bromid und Jodid (IV) andererseits ist es möglich, Aufschluß darüber zu erhalten, ob III in nennenswerter Menge in der Lösung vorkommt. Zu diesem Zwecke wurde die Leitfähigkeit folgender drei Sulfoniumsalze in absolutem Methanol gemessen:  $(\text{CH}_3)_3\text{SNO}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SBr}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ . HARTLEY und Mitarbeiter<sup>2)</sup> haben die Leitfähigkeit der entsprechenden Tetramethyl- bzw. Tetra-

<sup>1)</sup> Die quantitative Bestimmung des Schwefels bot Schwierigkeiten. Die Methode von GROTE u. KREKELER gab viel zu niedrige Werte. Am besten war die altbewährte Methode von KLASON; aber die Verbrennung mußte mit großer Vorsicht geleitet werden, damit keine Explosionen eintraten.

<sup>2)</sup> T. H. MEARD, O. L. HUGHES u. H. HARTLEY, J. chem. Soc. [London] 1933, 1207.



äthylammoniumsalze in absolutem Methanol untersucht, und man ist somit über den Einfluß der drei Anionen auf die Leitfähigkeit im klaren. In Abb. 3b ist die gefundene molekulare Leitfähigkeit  $\mu_c$  für die drei Sulfoniumsalze graphisch wiedergegeben. In Abb. 3a finden sich die Werte von HARTLEY und Mitarbeitern für die entsprechenden Ammoniumsalze. Wie ersichtlich, ist die Leitfähigkeit von Trimethylsulfoniumnitrat im Verhältnis zu der des Sulfoniumbromids und -jodids etwas höher als die Leitfähigkeit von Tetra-

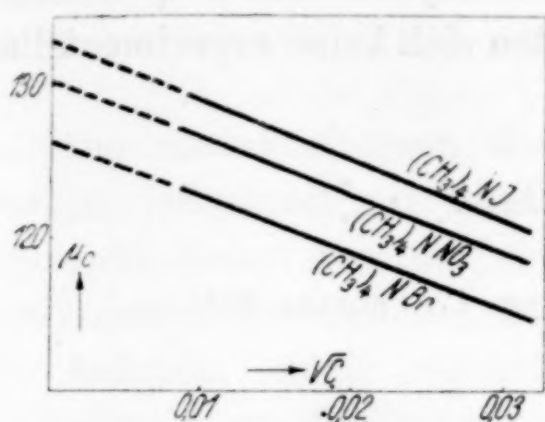


Abb. 3a.

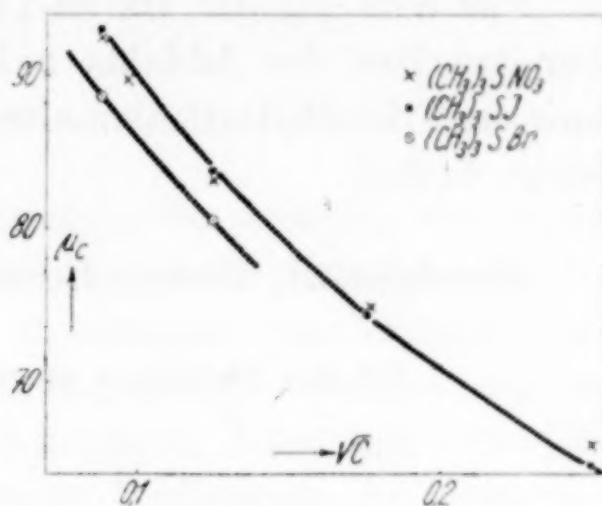


Abb. 3b.

Abb. 3a. Die molekulare Leitfähigkeit in absoluten Methanol. Nach Messungen von HARTLEY, HUGHES u. MEARD

Abb. 3b. Die molekulare Leitfähigkeit von Trimethylsulfonium-bromid, -jodid und -nitrat in absoluten Methanol

methylummoniumnitrat im Verhältnis zu der des Ammoniumbromids und des Jodids. Die Messungen ergeben also kein Anzeichen für das Vorhandensein der undissoziierten Form III in Methanollösung.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Institut für organische Chemie der technischen Hochschule zu Drontheim in den Jahren 1938—1939 ausgeführt.

Dem „Norges Tekniske Høgskoles Fond“ möchte ich für die Unterstützung der Arbeit meinen herzlichsten Dank abstatten.

### Zusammenfassung

Durch potentiometrische Messungen wurde die durch die Dissoziationskonstante der korrespondierenden Säure in wäßriger Lösung ausgedrückte Basenstärke für folgende Verbindungen mit semipolarem Sauerstoff bestimmt: Trimethyl- und Triäthylarsinoxyd, Trimethylstibin-, Dimethylselen- und Dimethyltelluroxyd. Eine Zusammenstellung der Konstanten findet sich in der Tab. 9. Die Phosphin-

oxyde und die Sulfoxyde — untersucht wurden die Methyl- und Äthylderivate — sind schwächere Basen als Wasser; ihre protonbindende Fähigkeit läßt sich durch Aciditätsmessungen nur in superaciden Lösungsmitteln, wie der wasserfreien Propionsäure, nachweisen (vgl. Tab. 10).

Die Dissoziationsverhältnisse der Dihalogenide  $(\text{CH}_3)_3\text{AsBr}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsBr}_2$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$  in wäßriger Lösung wurden genauer untersucht.

Für eine auf der Oktett-Theorie der Valenz fußende Annahme über den Bau des Addukts zwischen Sulfoxyden und Salpetersäure sowie des Trimethylsulfoniumnitrates ließen sich keine experimentellen Belege finden.

**Stockholm, Statens Hautverksinstitut.**

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1941.



## Das Verhalten von Molybdänlösungen gegen Reduktionsmittel

Von ROBERT HÖLTJE und RUDOLF GEYER<sup>1)</sup>

Mit 4 Abbildungen im Text

Die Reduktion von Mo(VI)-Lösungen ist vielfach untersucht worden, jedoch oft mit voneinander abweichenden Ergebnissen. Die Mehrzahl dieser Arbeiten dient der Gewinnung von Verfahren zur analytischen Bestimmung des Mo. Demgegenüber stellten wir uns die Aufgabe, einen möglichst vollständigen Überblick über das Verhalten von Molybdänlösungen beim Reduzieren zu gewinnen. Dazu haben wir neben der Untersuchung der gebräuchlichsten chemischen Reduktionsmittel auch die elektrolytische und besonders eingehend die polarographische Reduktion des Mo verfolgt. Zur Erleichterung der Übersicht teilen wir unsere Ergebnisse in zwei Abhandlungen mit, von denen die erste die chemische Reduktion und die zweite das elektrolytische und polarographische Verhalten des Mo behandelt.

### 1. Reduktion mit Zn und Cd

Bei der Untersuchung der Reduktion des Mo durch Metalle beschränkten wir uns auf zwei Gruppen: Die unedlen Metalle Zn und Cd und die edlen Hg und Ag. Am häufigsten ist die Wirkung des Zn untersucht worden, ohne daß immer übereinstimmende Ergebnisse erhalten wurden<sup>2)</sup>. Aus den neueren analytischen Arbeiten geht jedoch hervor, daß das Mo unter geeigneten Bedingungen von Zn quantitativ zu Mo(III) reduziert wird<sup>3)</sup>. Das gleiche gilt für Cd<sup>4)</sup>. Uns interessierte vor allem die Verfolgung des zeitlichen Verlaufes

<sup>1)</sup> D. 105 (1941), 1. Teil.

<sup>2)</sup> GMELIN's Handbuch, 8. Aufl., Molybdän (1935), 126.

<sup>3)</sup> P. KLINGER, Arch. Eisenhüttenw. 14 (1940/41), 157.

<sup>4)</sup> W. D. TREADWELL, M. LUTHY u. A. RHEINER, Helv. chim. Acta 4 (1921), 562.

der Reduktion bei verschiedenen Bedingungen. Zu diesem Zweck benutzten wir eine Anordnung, die es gestattete, die reduzierte Lösung bei Luftabschluß zu filtrieren und zu titrieren und die auch eine laufende Messung des Potentials der Molybdänlösungen ermöglichte.

**Arbeitsweise.** Die Reduktion der Molybdänlösung wurde in einem Dreihalsrundkolben unter Stickstoff durchgeführt. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Reduktion dadurch unterbrochen, daß man die Lösung vom Metall durch ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Glasrohr und durch ein Jenaer Glasfilter in einen zweiten Kolben absaugte und quantitativ mit luftfreiem Wasser nachspülte. In diesem zweiten Kolben wurde dann die Molybdänlösung bei Luftabschluß oxydimetrisch titriert. Die schwefel- und phosphorsauren Lösungen wurden mit 0,1 n-KMnO<sub>4</sub> bestimmt, die salzsauren mit 0,1 n-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> im Überschuß versetzt und mit FeSO<sub>4</sub> und Diphenylamin bei Gegenwart von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zurücktitriert. Wenn man hierbei genügend Phosphorsäure anwendet, beeinträchtigt das Mo den Farbumschlag des Indikators nicht.

Das Potential der reduzierten Molybdänlösung wurde mit Hilfe einer Platinelektrode gemessen, die zusammen mit einem elektrolytischen Stromschlüssel in dem einen Hals des Reduktionskolbens angebracht und gegen eine Kalomelelektrode geschaltet war. Wir benützten ein Röhrenvoltmeter (Ultrajonograph der Firma Lautenschläger), um das Potential laufend verfolgen zu können.

**Verlauf der Reduktion mit Zn und Cd.** Unsere Versuche bestätigen, daß sowohl mit Zn wie mit Cd quantitativ 3wertiges Mo erhalten werden kann. Die beiden Metalle unterscheiden sich in ihrer Wirkung vor allem dadurch, daß die Reduktion mit Zn wesentlich schneller vor sich geht als mit Cd. Der zeitliche Verlauf der Reduktion läßt sich daher bei Cd noch besser verfolgen als bei Zn. Für die Reduktion wandten wir eine 0,05-molare Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Lösung an. Untersucht wurden salzsaure, schwefelsaure und phosphorsaure Lösungen.

Tabelle 1 gibt als Beispiel eine Versuchsreihe wieder, die mit Zn bei 20° in stark sauren Lösungen erhalten wurde.

Den starken Einfluß der Säurekonzentration auf die Reduktionsgeschwindigkeit zeigt deutlich Abb. 1, die die erreichte Wertigkeitsstufe in Abhängigkeit von der Reaktionszeit darstellt. Die Reduktion verläuft am schnellsten in HCl, langsamer in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und am langsamsten in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Die Reduktionsgeschwindigkeit wächst mit zunehmender Azidität. Bei höherer Temperatur (75°) erhielten wir



Tabelle 1  
Reduktion von Mo(VI) mit Zn bei 20°  
Angewandt: 0,1 g Mo, 20 g Zn; Volumen 100 ccm

Säure . . .	3 n-HCl					3 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
Zeit in Min.	30	60	90	200	420	10	20	40	80	120
Wertigkeit .	3,55	3,12	3,09	3,00	3,01	4,96	4,26	3,56	3,12	3,04

Säure . . .	3 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		10 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						3 n-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
Zeit in Min.	220	420	10	40	60	120	180	300	20	40
Wertigkeit .	2,99	3,00	4,69	3,48	3,22	3,02	3,00	3,01	5,52	5,02

Säure . . .	3 n-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			10 n-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				3 n-(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 1:1)			
Zeit in Min.	100	200	325	60	140	280	660	20	60	180	210
Wertigkeit .	4,42	3,87	3,48	4,65	3,56	3,12	3,02	4,98	3,67	3,06	3,02

wesentlich größere Reduktionsgeschwindigkeiten, besonders in stark sauren Lösungen. So war das Mo in 3 n-HCl bereits nach 30 Minuten quantitativ in Mo(III) übergegangen und in 7 n-HCl sogar schon nach 5—10 Minuten. Eine Reduktion über die 3wertige Stufe hinaus beobachteten wir in keinem Fall.

Die Farbe der Lösungen hängt wie bekannt stark von der Azidität ab. Das zwischen Mo(VI) und Mo(V) liegende „Molybdänblau“ bildet sich nur in schwach sauren Lösungen (0,1 n-HCl, 0,1 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oder bei Gegenwart von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Von Mo(V) erhielten wir bei unseren Versuchen im wesentlichen drei Farbarten. In schwach sauren Lösungen (0,1 n-HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) entsteht eine dunkelgrüne Farbe. Die stärker sauren Lösungen (1—3 n-HCl, 1—10 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3—10 n-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) sind orangebraun und die ganz stark sauren smaragdgrün. Die smaragdgrüne Form enthält [MoOCl<sub>5</sub>]<sup>—</sup>, die braune vermutlich [MoO(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>+++1</sup>). Diese beiden Formen stehen miteinander im Gleichgewicht und sind durch Veränderung der Säurekonzentration ineinander überführbar. Die 4wertige Stufe des Mo ist nicht durch besondere Farben gekennzeichnet, während Mo(III) in zwei Formen auftritt: Die konzentriert sauren Lösungen sind rot, die schwächer sauren dagegen grün. Jedoch ist die Umwandlung der grünen Form in die rote nicht umkehrbar<sup>2)</sup>.

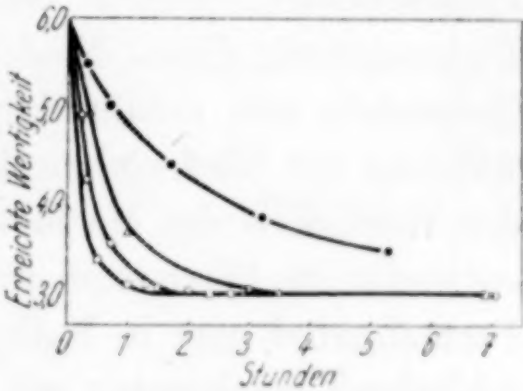


Abb. 1. Reduktion mit Zn  
□ = 3 n-HCl    ○ = 3 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
△ = 1,5 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 n-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
● = 3 n-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

<sup>1)</sup> F. FÖRSTER, E. FRICKE, R. HAUSWALD, Z. phys. Chem. A. 146 (1940), 81.  
<sup>2)</sup> GMELIN's Handbuch, 8. Aufl., Molybdän (1935), 162.

In schwach sauren Lösungen scheidet sich beim Reduzieren mit Zn nach einiger Zeit schwarzes  $\text{Mo}(\text{OH})_3$  aus. Der gleiche Niederschlag entsteht auch in 3 n-phosphorsaurer Lösung. Ist nur wenig Phosphorsäure zugegen (0,1—0,5 n), so bildet sich neben Molybdänblau ein brauner Niederschlag, der nach seinen Eigenschaften als Hydroxyd des 5wertigen Mo anzusprechen ist.

**Reduktion mit Zn + Ammonsalz.** Eine eigenartige unseres Wissens bisher noch nicht beschriebene Reduktion findet statt, wenn man zu einer heißen wäßrigen Lösung von reinem  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  etwa 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>1)</sup> und portionsweise Zn-Pulver setzt. Dabei scheidet sich augenblicklich ein schwarzer glänzender Niederschlag ab, der fest am Zn haftet. Die Lösung bleibt farblos. Das Mo wird fast vollständig ausgeschieden, jedoch bleiben immer kleine Mengen gelöst. Zur Untersuchung dieses Niederschlages trennten wir ihn vom Zn durch Behandeln mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei alles Zn in Lösung ging, während der Niederschlag kaum angegriffen wurde. Zur Bestimmung der Wertigkeit des Mo lösten wir den Niederschlag bei Luftabschluß entweder in Ferrisulfat und titrierten das gebildete Eisen(II) mit Permanganat oder in  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und titrierten mit  $\text{FeSO}_4$  zurück. Anschließend bestimmten wir die Menge des Mo durch Fällern mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Wägen als  $\text{MoO}_3$ . In beiden Fällen ergab sich, daß der Niederschlag 3wertiges Mo enthielt und demnach als  $\text{Mo}(\text{OH})_3$  anzusehen war.

Die Reduktion mit Zn und Ammonsalz führt also unmittelbar zum 3wertigen Mo, während mit Zn und Säure Zwischenstufen durchlaufen werden.

**Messung des Potentials der Molybdänlösung.** Zur Erfassung der beim Reduzieren der Molybdänlösung mit Zn auftretenden Zwischenstufen wurde das Potential der Lösung während der Reduktion in der S. 244 angegebenen Weise verfolgt. Die Abb. 2 und 3 zeigen das Ergebnis zweier Versuchsreihen mit Cd. Die in Abb. 2 und 3 gezeichneten Wertigkeit-Zeitkurven zeigen den zu erwartenden stetigen Verlauf bis zum Erreichen der Wertigkeit 3. Dagegen weisen die beiden Potential-Zeitkurven zwei Sprünge auf. Der erste größere tritt genau beim Erreichen der Wertigkeit 5 auf, der zweite kurz vor Erreichen der 3wertigen Stufe. Dagegen findet sich keine Andeutung für das Auftreten von 4wertigem Mo in der Lösung. Auffallend ist, daß der zweite Potentialabfall erfolgt, bevor das Mo vollständig reduziert ist.

<sup>1)</sup> An Stelle von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  läßt sich auch  $\text{NH}_4\text{F}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  verwenden.



Beim Reduzieren mit Zn erhielten wir ebenfalls einen scharfen Potentialabfall nach Erreichen der 5wertigen Stufe. Auch hier wurde die Wertigkeit 4 ohne Unstetigkeit überschritten. Der weitere Verlauf des Potentials ließ sich nicht so gut verfolgen wie bei Verwendung von Cd, weil das Zn in viel stärkerem Maße von der Säure gelöst wurde und gegen Ende des Versuchs kleine Metallteilchen in der Lösung Potentialschwankungen verursachten. Ganz ähnlich wie Zn verhielt sich auch Al.

Diese Versuche zeigen, daß das Mo(VI) beim Behandeln mit unedlen Metallen und Säure zunächst in die 5wertige Stufe übergeht und anschließend quantitativ zum Mo(III) reduziert wird. Die 4wertige Stufe tritt weder durch eine eigene Farbe noch durch einen Potentialabfall in Erscheinung.

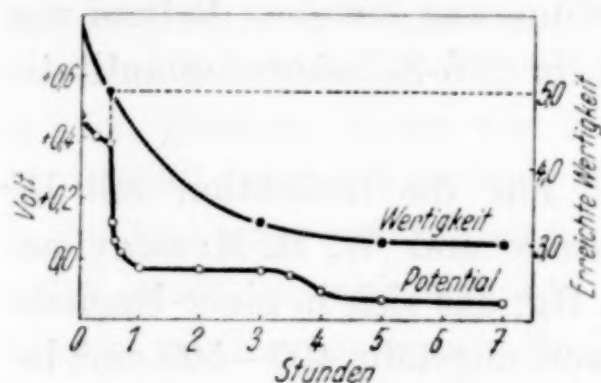


Abb. 2

Reduktion mit Cd in 3 n-HCl

Angewandt:

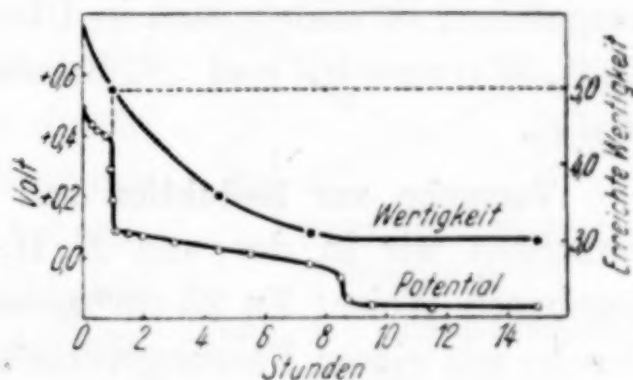
0,1 g Mo; 5 g Cd; 20° C; 100 cm<sup>3</sup>

Abb. 3

Reduktion mit Cd in 10 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Angewandt:

0,1 g Mo; 5 g Cd; 20° C; 100 cm<sup>3</sup>

## 2. Reduktion mit Ag und Hg

**Schrifttum.** Die Reduktion von Molybdänlösungen mit Ag und Hg ist mehrfach untersucht und zum Teil auch analytisch ausgewertet worden<sup>1)</sup>. In jüngster Zeit haben N. H. FURMAN und W. M. MURRAY<sup>2)</sup> gefunden, daß man mit Hg in 3 n-HCl quantitativ Mo(V) erhalten kann. Hierauf gründen sie ein Verfahren zur maßanalytischen Molybdänbestimmung mit Cerisulfat und Ferrophenanthrolin als Indikator. Auch McCAY und R. ANDERSON<sup>3)</sup> empfehlen die Reduktion mit Hg zur Bestimmung des Mo.

Die Reduktion mit Ag wurde zuerst von G. H. WALDEN jr., L. P. HAMMETT und S. M. EDMONDS<sup>4)</sup> untersucht. Sie benutzten

<sup>1)</sup> Vgl. das ältere Schrifttum in GMELIN's Handbuch, 8. Aufl., Molybdän (1935), 126.

<sup>2)</sup> N. H. FURMAN u. W. M. MURRAY, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936), 1689.

<sup>3)</sup> MC. CAY u. R. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **43** (1921), 2372.

<sup>4)</sup> G. H. WALDEN, L. P. HAMMETT u. S. M. EDMONDS, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934), 350.

dazu einen Silberreduktor, der ähnlich dem bekannten JONES-Reduktor gebaut ist, und fanden, daß sich Mo in 1 n-Salzsäure annähernd bis zur 5wertigen Stufe reduzieren läßt. G. H. WALDEN jr. und N. BIRNBAUM<sup>1)</sup> führten die gleichen Versuche bei einer Temperatur von 70° in 2 n-HCl aus. Sie erhielten quantitativ Mo(V) und geben diese Methode als Verfahren zur Molybdänbestimmung an. C. F. HISKEY, V. F. SPRINGER und V. W. MELOCHE<sup>2)</sup> untersuchten den Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Reduktion des Mo(VI) mit Silber. Bei Ausschluß von Luft wurde in 2 n-Salzsäure die Mo(V)-Stufe um ungefähr 1% überschritten. In 4 n-Salzsäure ging die Reduktion überwiegend bis zum Mo(III) und in 8—10,5 n-Salzsäure wurde eine Wertigkeitsstufe von 2,9 erreicht unter Bildung geringer Mengen 2wertigen Molybdäns. Wurde die Reduktion an der Luft ausgeführt, so bildete sich in Übereinstimmung mit dem Befund von G. H. WALDEN jr. und N. BIRNBAUM in 2 n-Salzsäure quantitativ Mo(V).

**Versuche zur Reduktion mit Hg.** Für die Reduktion mit Hg verfahren wir in der von N. H. FURMAN und W. M. MURRAY angegebenen Weise: Zu 25 cm<sup>3</sup> reinstem Hg, das sich in einer Enghalsflasche mit einem Fassungsvermögen von ungefähr 400—500 cm<sup>3</sup> befindet, pipettiert man direkt die Molybdänlösung und gibt so viel Salzsäure hinzu, daß die Lösung 3 n-salzsauer wird und das Volumen ungefähr 100 cm<sup>3</sup> beträgt. Die Flasche wird verschlossen und mit der Hand gut umgeschüttelt, so daß das Hg gegen die Wände spritzt. Nach 5 Minuten ist die Reduktion beendet. Man filtriert durch ein gewöhnliches Filter und wäscht das Hg und das gebildete HgCl 5mal mit je 20 cm<sup>3</sup> 3 n-HCl aus. Die Bestimmung des Reduktionswertes der Molybdänlösung geschieht mit 0,05 n-Cer(IV)-Sulfatlösung, nachdem man einen Tropfen Ferrophenanthrolin (0,025 m) und 5—10 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure zugegeben hat. Der Endpunkt ist außerordentlich scharf zu erkennen, wenn auch die Oxydation gegen Ende etwas träge verläuft.

Tabelle 2 gibt unsere nach diesem Verfahren erhaltenen Werte wieder.

Die Werte zeigen, daß das Mo in 3 n-HCl von Hg in kurzer Zeit quantitativ zur 5wertigen Stufe reduziert wird. Wir können uns daher dem Urteil von N. H. FURMAN und W. M. MURRAY anschließen,

<sup>1)</sup> G. H. Walden jr. u. N. BIRNBAUM, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 64.

<sup>2)</sup> C. F. HISKEY, V. F. SPRINGER u. V. W. MELOCHE, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 3125.



Tabelle 2  
Reduktion in 3 n-HCl  
Angewandt: 25 cm<sup>3</sup> Hg, Temperatur 20°, Lösungsvolumen 100 cm<sup>3</sup>

Angew. mg Mo	100						50		100		200	
Reaktionszeit	5	5	15	15	45	45	5	5	5	5	5	5
gef. Wertigkeit	5,00	5,00	5,00	5,01	5,00	5,00	5,00	5,01	5,00	5,00	5,01	5,00

Reduktion in 10 n-HCl							
Angew. mg Mo . . . . .	50						
Reaktionszeit. . . . .	15	15	30	30	45	45	
Gef. Wertigkeit . . . . .	3,16	3,09	3,12	3,22	3,14	3,09	

die dieses Verfahren als genaue und schnelle maßanalytische Methode zur Molybdänbestimmung empfehlen.

Die Reduktion in 10 n-HCl führten wir in der gleichen Weise wie vorher durch. Man erhält hierbei 3wertiges Mo, allerdings in der hier angewandten einfachen Arbeitsweise nicht quantitativ, weil Mo(III)-Lösungen im Gegensatz zum Mo(V) sehr luftempfindlich sind. Daher wird während der Filtration wieder etwas Mo oxydiert. Das Auftreten von 3wertigem Mo ließ sich in der konzentriert sauren Lösung auch an der Bildung lachsroter Lösungen erkennen.

Die Wirkung der HCl-Konzentration auf den Verlauf der Reduktion läßt sich anschaulich aus dem Gang der Redoxpotentiale des Mo und des Hg erklären, wie Abb.4 zeigt. Diese Darstellungsart entnahmen wir der Arbeit von N. H. FURMAN und W. M. MURRAY, jedoch unter Einsetzung der von uns gemessenen Molybdänpotentiale<sup>1)</sup>. Das Bild zeigt, daß die Hg-Potentiale im Bereich von 1 bis 4 n-HCl zwischen den Mo(VI)/(V)- und Mo(V)/(III)-Potentialen liegen. Daher kann bei dieser Säurekonzentration das Mo durch Hg nur bis zur 5wertigen Stufe reduziert werden. In höherer Säurekonzentration wird das Hg elektronegativer als die Mo(V)/(III)-Lösung, so daß hier die Reduktion bis zum 3wertigen Mo läuft.

**Versuche zur Reduktion mit Ag.** Für die Reduktion von Molybdänlösungen mit Ag benutzten wir einen Reduktor nach den Angaben von G. H. WALDEN jr., L. P. HAMMETT und S. M. EDMONDS. Die Silbersäule hat eine Höhe von ungefähr 18 cm und einen Durch-

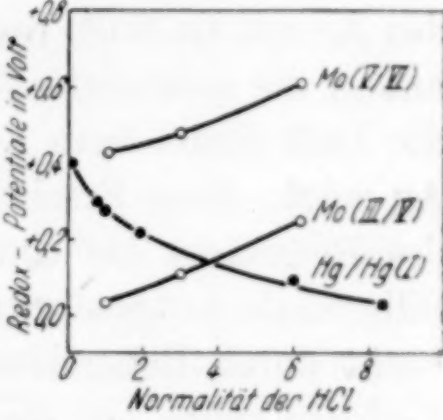


Abb. 4. Redox-Potentiale von Mo und Hg

<sup>1)</sup> Folgende Abhandlung, S. 264.

messer von 20 mm. Die Herstellung des Silbers wurde etwas abgeändert. Während H. WALDEN jr. und Mitarbeiter das Ag mittels eines Elektrolytkupferbleches aus einer Silbernitratlösung ausfällen, fällten wir das Metall mit reinstem Zink und wuschen anschließend mit verdünnter HCl gründlich aus. Es zeigte sich nämlich, daß das mit Kupfer hergestellte Silber bei Leerversuchen stets einen Verbrauch von 0,3—0,5 cm<sup>3</sup> 0,05 n-Cer(IV)-Lösung ergab. Ferner wurden bei der Reduktion von Molybdänlösungen stark schwankende und stets zu niedrige Werte erhalten. Wie W. M. MURRAY und N. H. FURMAN<sup>1)</sup> nachwiesen, wirken bereits geringste Kupfermengen katalytisch auf die Oxydation von Mo(V) durch Luft. Offenbar gehen, wenn man das Ag mit Cu fällt, Spuren von Cu, die sich nicht auswaschen lassen, mit in die reduzierte Molybdänlösung. Infolge der Oxydation durch die Luft findet man dann zu wenig Mo. Das mit Zink hergestellte Ag zeigte diese Erscheinung nicht. Wenn nach längerem Gebrauch des Reduktors die Umwandlung des Ag in AgCl bis zur Mitte der Silbersäule fortgeschritten ist, läßt sich die volle Gebrauchsfähigkeit leicht durch Behandlung mit reinem Stangen-zink wieder herstellen. Verloren gehen nur die geringen Mengen Ag, die durch HCl in Form von AgCl gelöst werden.

Bei unseren Versuchen gaben wir die Molybdänlösung in Anteilen von etwa 10 cm<sup>3</sup> in den Reduktor und ließen jedesmal sogleich bis zur „Füllinie“ (1 cm über dem Ag) ab<sup>2)</sup>. Die Verweilzeit im Reduktor wurde verändert. Zuletzt wurde mit 150 cm<sup>3</sup> HCl der gleichen Konzentration, wie sie die Molybdänlösung besaß, gewaschen. Dabei wurden 50 cm<sup>3</sup> in Anteilen von 10 cm<sup>3</sup> und der Rest auf einmal durch den Reduktor gegeben. Das reduzierte Mo titrierten wir mit Cer(IV)-Sulfat und Ferrophenanthrolin als Indikator bei Gegenwart von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Versuchsergebnisse enthält Tabelle 3.

Aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Werten ist ersichtlich, daß die Reduktion in 2 n-HCl bei 80° und 3 n-HCl bei 20° innerhalb kurzer Zeit quantitativ zur Bildung von 5wertigem Mo führt. Die Farbe der reduzierten Lösung ist orangebraun. Die Mo(V)-Lösung kann ohne Abschluß der Luft titriert werden.

In starker HCl bildet sich quantitativ die lachsrote Lösung des 3wertigen Molybdäns. Die Reduktion geht in keinem Fall über die 3wertige Stufe hinaus.

<sup>1)</sup> W. M. MURRAY u. N. H. FURMAN, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936), 1845.

<sup>2)</sup> Diese Linie darf im Gebrauch vom Flüssigkeitsspiegel nie unterschritten werden, damit keine Luftblasen in den Reduktor gelangen.



Tabelle 3  
Reduktion mit Ag  
Temperatur 80°, 2,0—2,2 n-HCl

Verweilzeit im Reduktor	5 Min.					1 Min.			
Angew. mg Mo	50	100		200		100		200	
gef. Wertigkeit	4,99	4,99	5,00	5,00	4,99	4,99	5,00	5,00	4,99
Temperatur 20°, 3,0—3,3 n-HCl									
Verweilzeit im Reduktor	1 Min.	2 Min.			5 Min.	60 Min.	120 Min.		
Angew. mg Mo	100	100		200	100	200	100	100	
gef. Wertigkeit	5,02	5,03	4,99	5,00	4,99	5,00	4,98	4,99	4,98
Temperatur 20°, 8—10 n-HCl									
Verweilzeit im Reduktor	5 Min.			10 Min.			20 Min.		
Angew. mg Mo . . . .	50	100		50	100		50	100	
gef. Wertigkeit . . . .	3,02	3,04		3,01	3,00		3,04	3,01	

### 3. Reduktion mit Cr(II)-, Ti(III)-, Sn(II)- und Fe(II)-Lösungen

**Schrifttum.** Nach dem Schrifttum läßt sich Mo mit Cr(II) bis zur 3wertigen Stufe reduzieren, wobei sich auch die 5wertige Stufe durch einen Potentialsprung zu erkennen gibt<sup>1)</sup>. Ti(III) bewirkt nur Reduktion zum 5wertigen Mo<sup>2)</sup>. Die Angabe, daß Sn(II) zur Bildung von 2wertigem Mo führen soll, dürfte auf einem Druckfehler beruhen<sup>3)</sup>. Auch die Beobachtung, daß 4wertiges Mo entsteht<sup>4)</sup>, würde mit unseren bisherigen Ergebnissen ebensowenig in Einklang zu bringen sein, wie mit neueren Arbeiten anderer Autoren<sup>5)</sup>, aus denen hervorgeht, daß

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. F. OSCHATZ, Z. anorg. allg. Chem. **165** (1927), 221; H. BRINTZINGER u. W. SCHIEFERDECKER, Z. analyt. Chem. **78** (1929), 110; H. BRINTZINGER u. B. ROTS, Z. analyt. Chem. **115** (1939), 241; A. M. SANKO u. M. J. SCHLJAKMAN, Referat im Chem. Zbl. (1935) II, 1221; P. KLINGER, E. STENGEL u. W. KOCH, Arch. Eisenhüttenw. **8** (1934/35), 433.

<sup>2)</sup> H. H. WILLARD u. F. FENWICK, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 928; O. TOMICECK, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **43** (1924), 788; P. KLINGER, E. STENGEL u. W. KOCH, Arch. Eisenhüttenw. **8** (1934/35), 433.

<sup>3)</sup> F. FEIGL, Z. angew. Chem. **39** (1926), 398.

<sup>4)</sup> G. DENIGES, Bull. Soc. pharm. Bordeaux **65** (1927), 107.

<sup>5)</sup> W. TRZEBIATOWSKY, Z. analyt. Chem. **82** (1930), 51; P. DICKENS u. R. BRENECKE, Mitt. Kaiser.-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. **14** (1932), 249; B. STEHLIK, Collect. Trav. chim. Tschecoslovaquie **4** (1932), 418; R. LANG u. ST. GOTTLIEB, Z. analyt. Chem. **104** (1936), 1.

die Reduktion mit Sn(II) bis zur 5wertigen Stufe des Mo verläuft. Über das Verhalten des Mo gegenüber Fe(II)-Lösungen konnten wir im Schrifttum keine näheren Angaben finden.

**Versuchsergebnisse.** Unsere Versuche zur Reduktion des Mo mit den genannten Metallsalzlösungen führten wir in Form von potentiometrischen Titrations bei Luftabschluß durch. Die Ergebnisse fassen wir im folgenden kurz zusammen, da sie im wesentlichen das sich schon aus dem Schrifttum ergebende Bild bestätigen.

Mit **Cr(II)-Sulfat** erhielten wir bei 75° in 5 n-HCl zwei gut ausgebildete Potentialsprünge entsprechend den Stufen Mo(V) und Mo(III). In 1 n-HCl tritt der zweite Sprung nur noch andeutungsweise auf. Die Mo(IV)-Stufe wird ohne Unstetigkeit im Potentialverlauf durchschritten. Ganz ähnlich verläuft die Reduktion in schwefelsaurer Lösung. In 2-, 5- und 10 n-Schwefelsäure erhält man bei 85° nahezu die gleiche Titrationskurve wie in 1 n-Salzsäure. Nur ist die Potentialeinstellung um die Mo(V)-Stufe etwas langsamer. Zur quantitativen Bestimmung ist nur die Titration in 2 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> brauchbar, wie sie von H. BRINTZINGER und B. ROST<sup>1)</sup> zur gleichzeitigen Bestimmung von Mo und Fe nebeneinander vorgeschlagen wird. In den stärker schwefelsauren Lösungen wird nämlich der Potentialabfall flacher und verteilt sich auf mehrere Tropfen Titrationsflüssigkeit. Auch durch Zugabe von Salzen (Calciumchlorid, Manganochlorid und Zinkchlorid zu den salzsauren Lösungen, Manganosulfat und Zinksulfat zu den schwefelsauren Lösungen), die nach Literaturangaben eine Verbesserung der Potentialeinstellung bewirken sollen, wird der Potentialverlauf nicht beeinflußt. Der Molybdänbestimmung mit Cr(II)-Lösung haften eine Reihe von Mängeln an. Sie liegen in der umständlichen Herstellung der Cr(II)-Lösung, der Veränderlichkeit ihres Titors und der Forderung nach genau einzuhaltenden Titrationsbedingungen. Man wird deshalb für die Bestimmung des Mo einfachere und bequemere Verfahren vorziehen. Die gleichzeitige Bestimmung von Mo und Fe spielt in der Praxis nur eine untergeordnete Rolle. Meistens handelt es sich um die Bestimmung des Mo allein bei Gegenwart von viel Eisen. Da dieses vor dem Mo oder gleichzeitig mit ihm reduziert wird, kommt der Molybdänbestimmung durch direkte Reduktion kaum praktische Bedeutung zu. Es wird immer zweckmäßiger sein, die Analyse durch Oxydation auszuführen, wie dies z. B. P. KLINGER, E. STENGEL und W. KOCH vorschlagen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. B. ROST, Z. analyt. Chem. 115 (1939), 241.

<sup>2)</sup> P. KLINGER, E. STENGEL u. W. KOCH, Arch. Eisenhüttenw. 8 (1934/35), 433.



**Reduktion mit Cr(II) bei Gegenwart von KCNS.** Um Aufschluß über das bekannte intensiv rote Molybdänrhodanid, das zur kolorimetrischen Bestimmung des Mo Verwendung findet, zu erhalten, wurden einige ergänzende Versuche mit Cr(II) bei Gegenwart von HCl und KCNS durchgeführt. Während man früher vielfach der Meinung war, es handele sich bei dem Rhodanidkomplex um 3- oder 4wertiges Mo<sup>1)</sup>, konnten B. KALISCHER<sup>2)</sup> und A. ROSENHEIM und M. KOSS<sup>3)</sup> auf präparativem Wege und ferner C. F. HISKEY und V. M. MELOCHE<sup>4)</sup> durch photochemische Messungen nachweisen, daß er 5wertiges Mo enthält. Bei der Titration von Mo(VI) mit Cr(II) wirkt das KCNS allerdings etwas störend. Es reduziert nämlich das 6wertige Mo selbst ein wenig und reagiert außerdem langsam unter geringer H<sub>2</sub>S-Entwicklung mit dem Cr(II), was sich besonders gegen Ende der Titration bemerkbar macht. Am besten arbeitet man in einer an KCNS 2%igen, 5 n-salzsäuren Lösung bei 20°. Man erhält dabei zwei sehr gute Potentialsprünge entsprechend der 5- und 3wertigen Stufe. Der störende Einfluß des Rhodanids äußert sich darin, daß der erste Potentialsprung infolge der reduzierenden Wirkung des Rhodanids auf Mo(VI) etwa 0,3 cm<sup>3</sup> zu früh auftritt. Dagegen findet der zweite Sprung erst nach Zusatz von etwas mehr Cr(II) statt als der Mo(III)-Stufe entspricht, was sich aus der gleichzeitig verlaufenden Reaktion zwischen dem Cr(II) und dem Rhodanid erklärt. Die Farbe der Lösung wird nach Zugabe des KCNS bereits rot. Während der Titration nimmt die Rotfärbung bis zur Erreichung des ersten Potentialsprunges an Intensität zu. Bei weiterer Zugabe von Cr(II)-Lösung nimmt sie langsam wieder ab. Fast genau beim zweiten Potentialsprung schlägt das Rot nach Dunkelgrün um. Daraus ergibt sich erstens, daß die rote Farbe dem Mo(V)-Rhodanid eigen sein muß und zweitens, daß bis zur quantitativen Überführung des Mo(V) nach Mo(III) in der Lösung noch 5wertiges Mo vorhanden ist. Dieses Verhalten bestätigt wiederum den früheren Befund, daß die Reduktion direkt von Mo(V) nach Mo(III) und nicht über eine Zwischenstufe verläuft, die sich ja dem elektrometrischen Nachweis möglicherweise entziehen könnte.

<sup>1)</sup> C. D. BRAUN, Z. analyt. Chem. **2** (1863), 36; E. PÉCHARD, Compt. rend. **118** (1894), 806; F. C. KRAUSKOPF u. C. E. SCHWARTZ, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926), 3021.

<sup>2)</sup> Dissert. B. KALISCHER, Berlin 1902.

<sup>3)</sup> A. ROSENHEIM u. M. KOSS, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 150.

<sup>4)</sup> C. F. HISKEY u. V. W. MELOCHE, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 1565.

**Reduktion mit Ti(III).** Mit  $\text{TiCl}_3$  erhält man in 3- und 5 n-HCl bei 20° einen sehr deutlichen Potentialabfall nach Überführung des Mo in den 5wertigen Zustand. Ein großer Überschuß von Ti(III) ruft dann keine Unstetigkeit des Potentialverlaufes mehr hervor. Auch in schwefelsaurer Lösung (5- u. 10 n) erfolgt nur um die Mo(V)-Stufe ein Potentialabfall, der aber nicht so ausgeprägt ist und etwas verzögert auftritt, wie bereits H. H. WILLARD und F. FENWICK<sup>1)</sup> feststellten.

**Reduktion mit Sn(II).** Bei der Reduktion mit  $\text{SnCl}_2$  erhielten wir in salz-, schwefel- und phosphorsaurer Lösung stets nur einen Potentialsprung nach Erreichung der Mo(V)-Stufe. Quantitativ auswertbar ist dieser nur in stark salzsaurer Lösung (5 n bei 75° oder 8 n bei 20°). In schwächer salzsauren Lösungen (1 n) ist die Potential-einstellung langsam und der Potentialsprung um die Mo(V)-Stufe flach. Den gleichen Potentialverlauf wie in schwach salzsaurer Lösung erhielten wir bei Titration in 1-, 5- und 10 n-Schwefelsäure bei 75°. Der Potentialabfall wird zwar mit steigender Schwefelsäurekonzentration etwas besser, ist aber zur quantitativen Molybdänbestimmung nicht geeignet. Noch flacher ist der Potentialabfall in phosphorsaurer Lösung. Er tritt erst auf, wenn der theoretische Verbrauch an Sn(II) für eine Wertigkeitsstufe bereits um 2% überschritten ist. Dabei stellt sich das Potential nur sehr langsam auf konstante Werte ein.

In 5- und 8 n-HCl entsteht mit Sn(II) die smaragdgrüne Mo(V)-Modifikation. Läßt man die reduzierte Lösung in 8 n-HCl mit überschüssigem Sn(II) ungefähr 2 Stunden stehen, so geht die smaragdgrüne Farbe, ohne daß dabei eine Unstetigkeit des Potentials aufträte, in die lachsrote Farbe des 3wertigen Mo über. Die Reduktion in 8 n-HCl führt also über die 5wertige Stufe hinaus. In 1- und 3 n-HCl, 5- und 10 n-Schwefelsäure und 10 n-Phosphorsäure bildet sich die orangefarbene Mo(V)-Verbindung. Durch überschüssiges Sn(II) wird diese Farbe nicht verändert.

**Reduktion mit Fe(II).** Zur Reduktion des Mo(VI) mit Fe(II)-Lösung wurden 0,5%ige Molybdänlösungen verschiedener Azidität mit einer 1%igen Lösung von Ferroammoniumsulfat versetzt und die dabei eintretenden Farbänderungen beobachtet. Da die Eigenfarbe des Eisens bei der Erkennung der Farben des reduzierten Mo störend wirkt, verglich man die reduzierten Molybdänlösungen mit solchen, die kein Mo, aber die gleiche Azidität und Fe(II)-Konzentration besaßen.

<sup>1)</sup> H. H. WILLARD u. F. FENWICK, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 928.



In schwach sauren Lösungen (0,1 n-Salzsäure bzw. Schwefelsäure) tritt keine erkennbare Reduktion ein. Bei höherer Azidität (3 n-Salzsäure, 2-, 5- und 10 n-Schwefelsäure) erhält man in der Wärme eine ganz geringe bräunliche Verfärbung der Molybdänlösung, was auf eine geringe Reduktion schließen läßt. In sehr stark saurer Lösung (7 n-Salzsäure, 20 n-Schwefelsäure) wirkt Fe(II) deutlich reduzierend. Dies ist besonders gut in der schwefelsauren Lösung zu beobachten, in der die Eigenfarbe des Eisens weniger stört als bei Gegenwart von Salzsäure. Die Farbe der reduzierten Lösung ist in der Hitze braungrün, in der Kälte dunkelgrün. Da die Färbung ziemlich kräftig ist, wurde durch potentiometrische Titration bei 70° versucht festzustellen, ob die Reduktion des Mo(VI) mit Fe(II) in 20 n-Schwefelsäure quantitativ verläuft. Das Potential fiel nach Zusatz von Fe(II) zunächst stetig ab, blieb dann aber auch mit einem Überschuß von Fe(II) nahezu konstant. Ein Potentialsprung war nicht zu beobachten. Der Farbintensität und dem Potentialverlauf nach kann man daher annehmen, daß in 20 n-Schwefelsäure durch Fe(II) teilweise Reduktion zu 5wertigem Mo stattfindet.

#### 4. Verschiedene Reduktionsmittel

Im folgenden geben wir kurz das Ergebnis einiger Versuche mit verschiedenen der gebräuchlichsten Reduktionsmittel wieder, die wir zur Vervollständigung bzw. Nachprüfung des Schrifttums durchführten<sup>1)</sup>.

**Hydrazinsulfat** ließen wir durch Zugabe in fester Form auf salz-, schwefel- und phosphorsaure Molybdänlösungen verschiedener Säurekonzentration einwirken. Aus den Farben der Lösungen konnten wir schließen, daß Hydrazin in der Kälte nur sehr langsam einwirkt. Dagegen entsteht in der Hitze in schwach sauren Lösungen zunächst Molybdänblau und dann 5wertiges Mo. In stark sauren Lösungen bildet sich letzteres unmittelbar. Die Reduktion geht nicht über die 5wertige Stufe hinaus.

**KJ.** Die Einwirkung von KJ auf Molybdat in salzsaurer Lösung verfolgten wir durch Titrieren des ausgeschiedenen Jods. Wir fanden, daß die Reduktionswirkung mit steigender HCl-Konzentration zunimmt. In stark saurer Lösung entsteht 5wertiges Mo, jedoch nicht quantitativ. Je nach der angewandten Molybdänmenge wird die 5wertige Stufe entweder nicht ganz erreicht oder auch etwas überschritten. Daher eignet sich das Verfahren nicht zur maßanalytischen Mo-Bestimmung.

<sup>1)</sup> GMELIN'S Handbuch, 8. Aufl., Molybdän (1935), S. 126.

**KBr** wirkt in salzsaurer Lösung nicht reduzierend auf Mo. Nur wenn man stark saure Lösungen 24 Stunden stehen läßt, tritt eine schwache Färbung als Zeichen beginnender Reduktion auf.

**SO<sub>2</sub>** reduzierte schwach saure Molybdänlösungen auch in der Hitze nur sehr wenig, wobei hellgrüne bis hellblaue Lösungen entstanden, in denen nur etwa 0,5% des vorhandenen Mo als Mo(V) vorlagen. In stark saurer Lösung trat überhaupt keine erkennbare Reduktion ein.

**Oxalsäure** zeigte weder in schwach noch in stark sauren Lösungen eine Einwirkung auf Mo(VI).

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** bildet mit Molybdatlösungen mehrere Peroxysäuren, die sich beim Erhitzen verschieden verhalten. Nähere Angaben hierüber gibt K. GLEU<sup>1)</sup> und neuerdings K. F. JAHR<sup>2)</sup>. Sofern sich die Peroxysäuren zersetzen, verläuft der Zerfall ohne Reduktion des Mo. Dieses bleibt vollständig im 6wertigen Zustand zurück. Hierin unterscheidet sich also das 6wertige Mo stark vom 6wertigen Cr. Auch 5wertiges Vanadin wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Gegensatz zu Mo(VI) in stark saurer Lösung teilweise zur 4wertigen Stufe reduziert.

### Zusammenfassung

1. Der zeitliche Verlauf der Reduktion von Molybdänlösungen mit Zn und Cd wird bei Gegenwart verschiedener Säuren untersucht. Aus Potentialmessungen geht hervor, daß die Reduktion zunächst zur Bildung von Mo(V) und dann bis zum Mo(III) führt. Mo(IV) tritt nicht auf.

2. In schwach sauren Lösungen entsteht mit Zn unmittelbar Mo(OH)<sub>3</sub>. Der gleiche Niederschlag entsteht aus neutraler Lösung mit Zn und Ammonsalz.

3. Die Reduktion mit Ag und Hg führt in salzsaurer Lösung je nach der Säurekonzentration entweder zu Mo(V) oder zu Mo(III). Diese Reaktionen lassen sich zum Teil für eine genaue maßanalytische Bestimmung des Mo ausnutzen.

4. Mit Cr(II) entsteht in stark sauren Lösungen Mo(III). Die 5wertige Stufe gibt sich durch einen je nach dem Säuregehalt mehr oder weniger ausgeprägten Potentialsprung zu erkennen.

<sup>1)</sup> K. GLEU, Z. anorg. allg. Chem. **204** (1932), 67.

<sup>2)</sup> K. F. JAHR, Chem. Zbl. 1941, I, 184.



5. Ti(III) reduziert nur bis zum Mo(V).

6. Sn(II) führt ebenfalls zur Bildung von Mo(V). In konzentriert salzsaurer Lösung läuft die Reduktion über diese Stufe hinaus.

7. Fe(II) reduziert 6wertiges Mo nur in stark saurer Lösung teilweise zu Mo(V).

8. Es werden kurze Angaben über das Verhalten von Molybdänlösungen gegen Hydrazin, KJ, KBr, SO<sub>2</sub>, Oxalsäure und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gemacht.

**Freiberg (Sa.),** Institut für anorganische Chemie der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1941.

## Die elektrolytische und polarographische Reduktion von Molybdänlösungen

Von ROBERT HÖLTJE und RUDOLF GEYER<sup>1)</sup>

Mit 9 Abbildungen im Text

Zur Aufklärung des Reduktionsverlaufes in Lösungen können die elektrochemischen Verfahren besonders wertvolle Aufschlüsse liefern. Zu dem altbekannten Hilfsmittel der Elektrolyse ist in neuerer Zeit die Polarographie getreten. Beide Verfahren ergänzen sich aufs beste, wenn es sich um die Aufklärung komplizierterer Reduktionsvorgänge handelt. Wir haben zunächst die Elektrolyse von Molybdänlösungen untersucht und dabei die bisher nicht sicher bekannten Redoxpotentiale gemessen. Anschließend prüften wir das polarographische Verhalten des Mo unter verschiedenen Bedingungen, wobei wir zur Deutung der erhaltenen Polarogramme auch von elektrolytisch teilweise reduzierten Lösungen ausgingen.

### Elektrolytische Reduktion

**Schrifttum.** In älterer Zeit sind zahlreiche Versuche zur quantitativen kathodischen Abscheidung des Mo aus schwach saurer Lösung in Form von Mo(III)-Hydroxyd gemacht worden<sup>2)</sup>, ohne daß sich das Verfahren zur analytischen Bestimmung einführen ließ. In stärker sauren Molybdänlösungen verläuft die elektrolytische Reduktion ohne Abscheidung von Niederschlägen. Sie wurde eingehend von A. CHILESOTTI<sup>3)</sup> und in neuerer Zeit von F. FÖRSTER, E. FRICKE und R. HAUSWALD<sup>4)</sup> sowie von F. FÖRSTER und E. FRICKE<sup>5)</sup> untersucht. Während A. CHILESOTTI glaubte, bei der Reduktion 2wertiges Mo erhalten zu haben, konnten F. FÖRSTER und Mitarbeiter nur 3wertiges Mo in den vollständig reduzierten Lösungen nachweisen.

<sup>1)</sup> D. 105 (1941), 2. Teil.

<sup>2)</sup> GMELIN's Handbuch, 8. Auflage, Mo (1935), 123.

<sup>3)</sup> A. CHILESOTTI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 12 (1906), 146, 174, 197.

<sup>4)</sup> F. FÖRSTER, E. FRICKE u. R. HAUSWALD, Z. physik. Chem. Abt. A 146 (1930), 81.

<sup>5)</sup> F. FÖRSTER u. E. FRICKE, Z. angew. Chem. 36 (1923), 458.



**Apparatur und Arbeitsweise.** Wir führten die elektrolytische Reduktion in einem niedrigen zylindrischen Glasgefäß von 700 cm<sup>3</sup> Inhalt mit aufgeschliffenem Deckel durch. Der Deckel hatte 6 Bohrungen. In der Mitte war ein KPG-Rührwerk von SCHOTT und Genossen eingebaut. Außerdem trug der Deckel eine Platinnetzelektrode als Kathode, eine Zweiweghahnbürette zur Entnahme und Abmessung von Flüssigkeitsproben unter Luftabschluß und ein Porzellandaphragma mit der Platinanode. Der Diaphragmazylinder wurde bei allen Versuchen mit 5%iger Schwefelsäure gefüllt. Zur Ableitung der ozonhaltigen Anodengase war er durch einen Stopfen mit Glasrohr verschlossen. In den Bohrungen des Schliffdeckels waren weiter angebracht: Zu- und Ableitungsrohr für CO<sub>2</sub>, ein Thermometer, eine Platinindikatorelektrode und ein elektrolytischer Stromschlüssel zur Messung des Lösungspotentials.

Für die Reduktion wandten wir Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Lösungen in 1, 5, 10 und 20 n-Schwefelsäure sowie in 1, 3, 5 u. 6 n-Salzsäure an. Die Molybdänkonzentration war im allgemeinen 0,025 molar (2,4 g Mo/Liter). Die Elektrolyse wurde mit der gleichbleibenden Stromstärke von 0,5 Amp. bei einer Badspannung von 4—6 V und einer Temperatur von 20° durchgeführt. Während der Elektrolyse wurden außer der Stromstärke und Temperatur beobachtet: 1. die Zeit, 2. das Potential der Lösung, 3. der Reduktionsgrad, 4. die Farbe der Lösung. Für die Bestimmung des Reduktionswertes wurden der Lösung abgemessene Proben bei Luftabschluß entnommen und oxydimetrisch titriert. Anschließend wurde der Gesamtgehalt der Probe an Mo kontrolliert, wobei schwefelsaure Lösungen mit dem Jones-reduktor, salzsaure mit dem Silberreduktor<sup>1)</sup> behandelt wurden.

**Der Verlauf der Reduktion in schwefelsaurer Lösung** ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die obere Kurve zeigt das Potential, die untere die Wertigkeit in Abhängigkeit von der Zeit. Die Reduktion verläuft unter gleichzeitiger Entwicklung von H<sub>2</sub> zunächst mit gleichbleibender Geschwindigkeit. Nach 11 Stunden ist die 5wertige Stufe quantitativ erreicht, und das Potential der Lösung fällt scharf ab. Später nimmt die Reduktionsgeschwindigkeit zu, so daß die 3wertige Stufe verhältnismäßig schnell (nach 25 Stunden) erreicht wird. Die Potentialkurve zeigt einen zweiten Sprung, bevor die Lösung vollständig reduziert wird. Ein ganz entsprechendes Verhalten fanden wir bereits beim Reduzieren mit Cd<sup>2)</sup>. Auch A. CHILESOTTI<sup>3)</sup> und

<sup>1)</sup> Vgl. die vorangehende Abhandlung, S. 249.

<sup>2)</sup> Vgl. die vorangehende Abhandlung, S. 244.

<sup>3)</sup> A. CHILESOTTI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 12 (1906), 146.

F. FÖRSTER und Mitarbeiter<sup>1)</sup> beobachteten dieses charakteristische Verhalten. Während A. CHILESOTTI zur Deutung des zweiten Sprunges die Bildung von 2wertigem Mo annimmt, erklären ihn F. FÖRSTER und Mitarbeiter mit dem Auftreten verschiedener Komplexe des 3wertigen Mo.

In 20 n-Schwefelsäure verlief die Reduktion ganz ähnlich, nur mit geringerer Stromausbeute, so daß die Lösung erst nach 70 Stunden vollständig bis zur 3wertigen Stufe reduziert war.

In 5 und 1 n-Schwefelsäure war die Reduktionsgeschwindigkeit wesentlich größer als in den stärker sauren Lösungen. Im übrigen

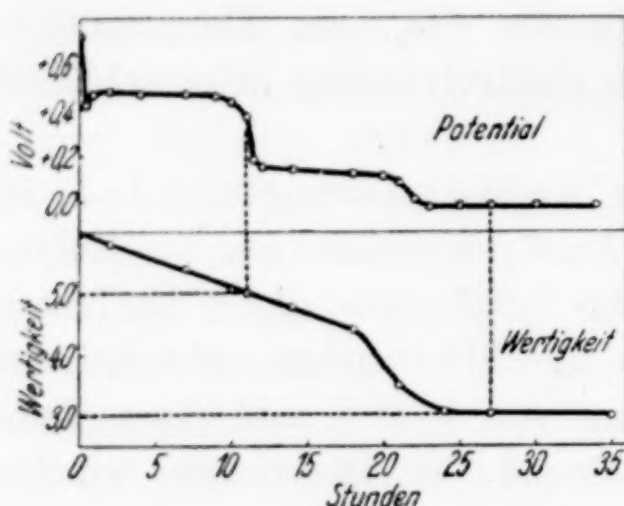


Abb. 1. Elektrolytische Reduktion von Mo (VI) in 10n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

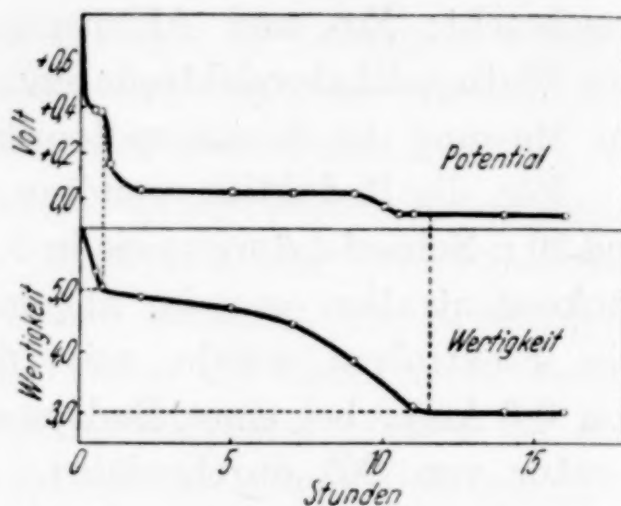


Abb. 2. Elektrolytische Reduktion von Mo (VI) in 3n-HCl

zeigte sich fast der gleiche Verlauf. Der zweite Potentialsprung war hier weniger ausgeprägt.

**Die Reduktion in salzsaurer Lösung** verlief schneller als bei Gegenwart von Schwefelsäure und teilweise ohne Wasserstoffentwicklung. Abb. 2 gibt die Reduktion in 3 n-Salzsäure wieder. Bereits nach kurzer Zeit ist die 5wertige Stufe erreicht, was sich in der Potentialkurve wiederum durch einen scharfen Abfall ausdrückt. Nunmehr geht die Reduktion mit anfangs stark verminderter Geschwindigkeit weiter, bis sie nach Erreichen der 3-Wertigkeit beendet ist. Auch hier zeigt sich der zweite Potentialabfall, bevor alles Mo reduziert ist.

In 6 n-Salzsäure war die Reduktionsgeschwindigkeit am größten. Schon nach 3 Stunden war alles Mo reduziert worden. Auch in 1 n-Salzsäure verlief die Reduktion schneller als in 3 n-Salzsäure, jedoch langsamer als in 6 n-Salzsäure.

<sup>1)</sup> F. FÖRSTER, E. FRICKE u. R. HAUSWALD, Z. physik. Chem. Abt. A 146 (1930), 81.



**Die Farben,** die die Molybdänlösungen während der Reduktion annahmen, waren nahezu die gleichen, wie wir sie beim Reduzieren mit Metallen beobachteten. Sie sind in folgender Übersicht zusammengestellt.

**Farben der reduzierten Molybdänlösungen**

Wertigkeit des Mo Säurekonzentration	6 beliebig	5,6 0,1 n-HCl 0,1 — 0,3 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 — 3,0 n-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5,0 5—10 n-HCl 40 n-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Farbe . . . . .	farblos	blau	smaragdgrün
Wertigkeit des Mo Säurekonzentration	5,0 20 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,0 1—3 n-HCl 1—10 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3—10 n-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5,0 0,1 n-HCl 0,1 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3 n-(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (1:1) 3 n-(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +HCl) (1:1)
Farbe . . . . .	gelbgrün	orangebraun	dunkelgrün
Wertigkeit des Mo Säurekonzentration	3,0 5—10 n-HCl	3,0 20 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,0 1—3 n-HCl 1—10 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Farbe . . . . .	lachsrot <sup>1</sup>	dunkelrot	olivgrün

**Elektrolyse schwach saurer Molybdänlösungen.** Wie aus dem Schrifttum hervorgeht, scheiden sich bei der Elektrolyse aus schwach sauren Lösungen feste Verbindungen des Mo von niederen Wertigkeitsstufen ab. Zur Untersuchung dieser Erscheinungen wurde die Elektrolyse der Molybdänlösung in einem 150-cm<sup>3</sup>-Becherglas durchgeführt; die Anode war dabei von einem Porzellandiaphragma umgeben.

Einige Versuche in 0,1 und 0,3 n-Schwefelsäure ergaben folgendes Bild: In 0,1 n-Schwefelsäure tritt sofort nach dem Einschalten des Stromes Molybdänblau auf, von dem sich der größte Teil im weiteren Verlauf der Elektrolyse an der Kathode als blaue Verbindung ausscheidet. Elektrolysiert man dagegen in 0,03 n-Schwefelsäure, so scheidet sich, ohne daß eine Farbveränderung der Elektrolytlösung einträte, das Mo als schwarzer Niederschlag festhaftend auf der Kathode ab. Vollständige Ausfällung des Mo ist nur schwer zu erreichen. Die Untersuchung des Niederschlages, der sich mit Ferrisulfat von der Kathode ablösen ließ, ergab, daß es sich hier um die gleiche Verbindung — nämlich Mo(III)-Oxydhydrat — handelt, die bereits früher<sup>1)</sup> durch Reduktion mit Zink + Ammonchlorid erhalten

<sup>1)</sup> Vgl. die vorangehende Abhandlung, S. 246.

und beschrieben wurde. Diese Vermutung ließ sich weiterhin bestätigen durch Elektrolyse einer 5% Ammonchlorid enthaltenden Natriummolybdatlösung (1%ig an Mo;  $p_H = 4,8$ ). Hierbei schied sich wiederum die gleiche Verbindung ab wie aus 0,03 n-schwefelsaurer Lösung.

Die elektrolytische Reduktion in schwach saurer Lösung verläuft also der Reduktion mit Zink unter gleichen Bedingungen völlig analog: In 0,1 n-Säure tritt Molybdänblau auf, in 0,03—0,01 n-Säure und in ammonchloridhaltiger Lösung erfolgt direkte Reduktion des Mo(VI) zum Mo(III)-Oxydhydrat.

### Messung der Redox-Potentiale des Mo in salz- und schwefelsauren Lösungen

Ein Hauptziel unserer Versuche zur elektrolytischen Reduktion des Mo war die Gewinnung geeigneter Molybdänlösungen verschiedener

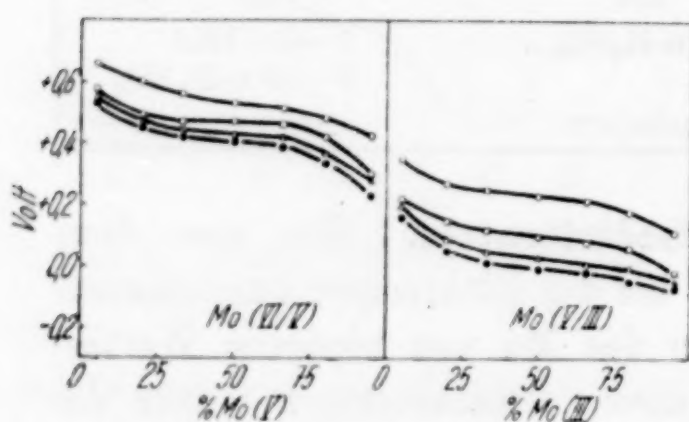


Abb. 3. Mo-Potentiale in schwefelsaurer Lösung ○ = 20 n-, □ = 10 n-, △ = 5 n-, ● = 1 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

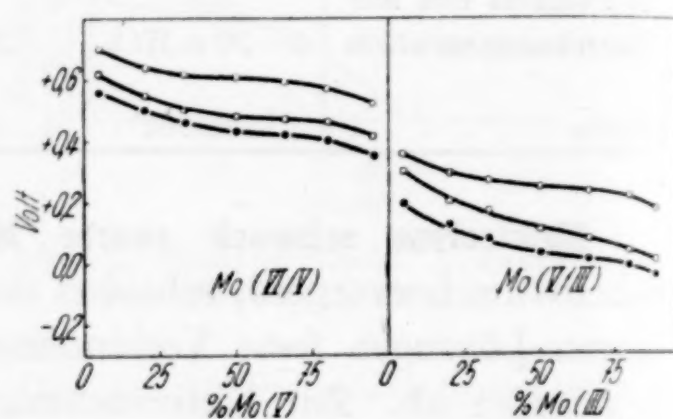


Abb. 4. Mo-Potentiale in salzsaurer Lösung ○ = 6 n-, □ = 3 n-, ● = 1 n-HCl

Wertigkeit zur Messung von Redoxpotentialen. Diese sind bisher nur von F. FÖRSTER, E. FRICKE und R. HAUSWALD<sup>1)</sup> in salzsaurer Lösung untersucht worden, und zwar unter Bedingungen, die für die Beurteilung der Reduzierbarkeit von Molybdänlösungen wenig geeignet sind. F. FÖRSTER und Mitarbeiter gingen nämlich bei ihren Messungen von Mo(VI)-, Mo(V)- und Mo(III)-Lösungen aus, die sie in dem gewünschten Verhältnis mischten und durch Zugabe von Säure auf die erforderliche Normalität brachten. Da 3wertiges Mo je nach der Säurekonzentration verschiedene Komplexe bildet, die nicht reversibel ineinander übergeführt werden können, kommt man bei nachträglichem Zusatz von Säure zu anderen Verhältnissen, als

<sup>1)</sup> F. FÖRSTER, E. FRICKE u. R. HAUSWALD, Z. physik. Chem. Abt. A 146 (1930), 81.



sie im Verlaufe einer Reduktion von Molybdänlösungen auftreten. Für die Beurteilung der Reduzierbarkeit sind nur die Potentiale brauchbar, die sich während der Reduktion selbst in der Lösung einstellen. Aus diesem Grunde haben wir die Ausgangslösungen für die Potentialmessungen unmittelbar auf elektrolytischem Wege hergestellt ohne nachträgliche Veränderung der Säure- oder Molybdänkonzentration.

Unsere **Messungsergebnisse** sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt und in Abb. 3 und 4 aufgezeichnet.

Tabelle 1

Potentiale des Mo in schwefelsaurer Lösung

Temperatur: 20°; 2,4 g Mo/Liter; Platinelektrode

Verhältnis Mo(VI) : Mo(V)	Potentiale in Volt bei einer Normalität der Schwefelsäure von			
	18,5	9,7	4,7	1,0
20 : 1	+ 0,66	+ 0,57	+ 0,55	+ 0,53
20 : 5	+ 0,60	+ 0,49	+ 0,47	+ 0,45
20 : 10	+ 0,56	+ 0,47	+ 0,44	+ 0,42
20 : 20	+ 0,53	+ 0,47	+ 0,43	+ 0,41
20 : 30	+ 0,52	+ 0,47	+ 0,43	+ 0,40
20 : 20	+ 0,53	+ 0,47	+ 0,43	+ 0,40
10 : 20	+ 0,51	+ 0,46	+ 0,42	+ 0,39
5 : 20	+ 0,48	+ 0,42	+ 0,37	+ 0,34
1 : 20	+ 0,42	+ 0,30	+ 0,28	+ 0,23
Verhältnis Mo(V) : Mo(III)	Potentiale in Volt bei einer Normalität der Schwefelsäure von			
	17,5	9,4	4,5	0,9
20 : 1	+ 0,35	+ 0,22	+ 0,20	+ 0,16
20 : 5	+ 0,27	+ 0,15	+ 0,09	+ 0,05
20 : 10	+ 0,25	+ 0,12	+ 0,05	+ 0,01
20 : 20	+ 0,23	+ 0,10	+ 0,03	— 0,01
20 : 30	+ 0,23	+ 0,09	+ 0,02	—
20 : 20	+ 0,23	+ 0,09	+ 0,03	— 0,01
10 : 20	+ 0,21	+ 0,08	+ 0,01	— 0,02
5 : 20	+ 0,18	+ 0,06	0,00	— 0,05
1 : 20	+ 0,11	— 0,02	— 0,03	— 0,07

Die Schaubilder zeigen übersichtlich den Einfluß der Wertigkeitsstufe und der Säurekonzentration auf die Potentiale. Bei der Wertigkeit 5 findet sich der von der potentiometrischen Analyse her bekannte Sprung. Mit steigender Azidität werden die Potentiale sowohl in schwefel- wie in salzsaurer Lösung positiver.

Tabelle 2  
Potentiale des Mo in salzsaurer Lösung  
Temperatur: 20°; 2,4 g Mo/Liter; Platinelektrode

Verhältnis Mo(VI) : Mo(V)	Potentiale in Volt bei einer Normalität der Salzsäure von		
	6,2	3,0	1,1
20 : 1	+ 0,70	+ 0,62	+ 0,56
20 : 5	+ 0,64	+ 0,55	+ 0,50
20 : 10	+ 0,62	+ 0,50	+ 0,46
20 : 20	+ 0,61	+ 0,48	+ 0,43
20 : 30	+ 0,60	+ 0,47	+ 0,42
20 : 20	+ 0,61	+ 0,47	+ 0,43
10 : 20	+ 0,59	+ 0,47	+ 0,42
5 : 20	+ 0,57	+ 0,46	+ 0,40
1 : 20	+ 0,52	+ 0,41	+ 0,35

Verhältnis Mo(V) : Mo(III)	Potentiale in Volt bei einer Normalität der Salzsäure von		
	6,2	3,0	1,0
20 : 1	+ 0,36	+ 0,30	+ 0,19
20 : 5	+ 0,29	+ 0,20	+ 0,13
20 : 10	+ 0,27	+ 0,17	+ 0,08
20 : 20	+ 0,25	+ 0,11	+ 0,03
20 : 30	+ 0,24	+ 0,09	+ 0,01
20 : 20	+ 0,25	+ 0,10	+ 0,02
10 : 20	+ 0,23	+ 0,08	+ 0,01
5 : 20	+ 0,22	+ 0,04	— 0,01
1 : 20	+ 0,18	+ 0,01	— 0,04

Einige weitere Messungen dienten der Erkennung des **Einflusses** der **Gesamtmolybdäankonzentration**. Das Ergebnis zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.  
Redoxpotentiale des Mo in 5 n-Salzsäure  
Temperatur: 20°; Platinelektrode

Gesamtmolybdäankonzentration Mol/Liter	0,250	0,125	0,083	0,050	0,035
Mo(VI/V) (1 : 1), Volt . . . . .	+ 0,53	+ 0,53	+ 0,53	+ 0,54	+ 0,54
Mo(V/III) (1 : 1), Volt . . . . .	+ 0,14	+ 0,17	+ 0,19	+ 0,20	+ 0,21

Die Potentiale der Mo(VI/V)-Lösungen sind von der Gesamt-molybdäankonzentration unabhängig. Dagegen werden die Mo(V/III)-Lösungen mit zunehmender Verdünnung etwas positiver.

**Der Einfluß der Temperatur** auf das Potential ist nur gering. Wir erhitzen die Lösungen bis auf 70°, maßen ihre Potentiale, ließen wieder auf 20° abkühlen und maßen erneut. Hierbei zeigte sich, daß



die Potentiale bei 70° um 30—80 mV positiver wurden und beim Wiederabkühlen nicht ganz auf ihren ursprünglichen Wert zurückgingen.

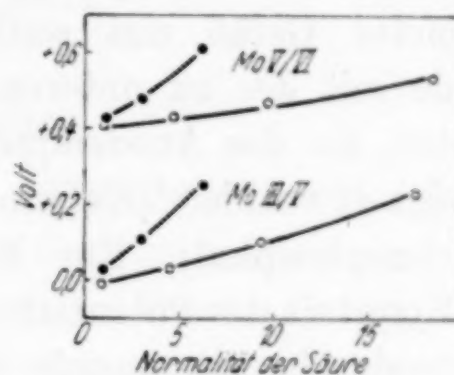
Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Redoxpotentiale von der Säurekonzentration für Lösungen, die in bezug auf je zwei Wertig-

Abb. 5. Redoxpotentiale von Mo.

● = HCl; ○ = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

2,4 g Mo/Liter; 20° C;

Mo V:Mo VI = Mo III:Mo V = 1:1



keiten gleiche Konzentration besitzen. Diese Werte kommen also den Normalpotentialen des Mo nahe.

### Polarographische Reduktion

**Schrifttum.** Die polarographische Reduktion des Mo ist bisher nur wenig untersucht worden. F. A. UHL<sup>1)</sup> gibt an, daß Molybdän in milchsaurer Lösung ( $p_H = 2,0-2,4$ ) zwei Stromstufen gibt, von denen die zweite zur quantitativen Molybdänbestimmung geeignet ist. Da dieses Verfahren für die praktische Analyse kaum in Frage kommt, untersuchten G. THANHEISER und I. WILLEMS<sup>2)</sup> das polarographische Verhalten des Mo bei einfacher einzuhaltenden Bedingungen. Sie erhielten in alkalischer Lösung keine Stromstufe, in sauren und neutralen Lösungen Kurven, die schwer auswertbar waren. Dagegen fanden M. v. STACKELBERG, P. KLINGER, W. KOCH und E. KRATH<sup>3)</sup> in stark schwefelsaurer Lösung eine gut auswertbare Welle. Daneben beobachteten sie in konzentriert salzsaurer Lösung eine Stufe bei 0,0 V, die sie auf eine Abscheidung von gelöstem Quecksilber zurückführten.

### Arbeitsweise

Die Polarogramme wurden mit einem Polarographen der Firma Leybold, Köln (Modell 38) aufgenommen. Für alle Untersuchungen diente die gleiche Kapillare mit einer Tropfgeschwindigkeit von 13,2 Tropfen in 10 Sekunden. Die Quecksilberhöhe blieb während

<sup>1)</sup> F. A. UHL, Z. analyt. Chem. **110** (1938), 102

<sup>2)</sup> G. THANHEISER u. I. WILLEMS, Arch. Eisenhüttenwes. **13** (1939/40), 73.

<sup>3)</sup> M. v. STACKELBERG, P. KLINGER, W. KOCH u. E. KRATH, Techn. Mitt. Krupp **6** (1939), 75.

des gesamten polarographischen Arbeitens konstant. Die Reduktion der Molybdänlösungen an der Quecksilbertropfelektrode wurde teilweise mit Einschaltung eines Diaphragmas durchgeführt, um die Einwirkung des Anodenquecksilbers auf die Molybdänlösung auszuschalten. Als Diaphragma diente ein reagensglasförmiges, 5 cm<sup>3</sup> fassendes Gefäß mit seitlich eingesetzter Porzellanfritte. Dieses wurde mit der zu untersuchenden Lösung in die Elektrolysezelle gesetzt, die das Anodenquecksilber und eine molybdänfreie Anodenflüssigkeit enthielt (Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Natriumperchlorat, Natriumphosphat). Zur Bestimmung der Halbwellenpotentiale ist die Kenntnis des Potentials der Untersuchungslösung gegen die Tropfelektrode, das sogenannte Ruhe- oder Anfangspotential, erforderlich. Um dieses zu messen, wurde die Quecksilbertropfelektrode über einen elektrolytischen Stromschlüssel gegen eine n-Kalomelektrode geschaltet und die EMK dieser Kette mit einem Röhrenvoltmeter bestimmt. Als Kolloide zur Unterdrückung von Adsorptionsmaxima wandten wir Tylose SS<sup>1)</sup> und Gelatine an. Beide Kolloide wurden kalt mit Wasser angesetzt und unter häufigem Umrühren gelöst. Zur Verwendung gelangten eine 1%ige Tyloselösung und eine 0,5%ige Gelatinelösung, und zwar auf 20 cm<sup>3</sup> der Untersuchungslösung 5 Tropfen Tyloselösung bzw. 1 cm<sup>3</sup> Gelatinelösung. Die beiden Kolloide beeinflussten die Polarogramme häufig in verschiedener Weise. So waren sowohl die Stufenhöhen wie auch die Halbwellenpotentiale zum Teil von der Natur des gewählten Kolloids abhängig. Die Unterschiede waren jedoch nur quantitativer Art. Das Gesamtbild der Polarogramme war mit beiden Kolloiden das gleiche. Die Temperaturen der zu polarographierenden Lösungen schwankten zwischen 19 und 21°. Ein Thermostat war für die Zwecke der vorliegenden Arbeit entbehrlich. Auf die Entfernung von Sauerstoff aus den zu polarographierenden Lösungen konnte verzichtet werden, da dieser die Auswertung der Stromspannungskurven nicht beeinträchtigte. Die p<sub>H</sub>-Werte der verwendeten Lösungen wurden mit einer Jenaer Glaselektrode gemessen, die durch Pufferlösungen geeicht war.

Die während einer polarographischen Aufnahme durchlaufene Spannung betrug stets 2,0 V. Alle in den folgenden Tabellen angegebenen Potentialwerte sind auf die Wasserstoffelektrode bezogen. Von der großen Zahl der aufgenommenen Polarogramme können wir hier nur einige wenige wiedergeben. Wir haben die Auswahl so

<sup>1)</sup> Von der Firma Leybold, Köln.



getroffen, daß alle zu besprechenden Erscheinungen deutlich hervortreten. Die Polarogramme sind zur besseren Übersicht in Form von Kurven wiedergegeben, die maßgerecht nach den Originalen gezeichnet wurden. Alle im folgenden zu erörternden Einzelheiten wurden mehrfach auf ihre Reproduzierbarkeit geprüft.

### Versuchsergebnisse

**Einfluß des Diaphragmas.** Bevor wir die Reduktion des Mo im einzelnen erörtern, sei auf den Einfluß eines Diaphragmas eingegangen, weil dieses die Polarogramme stark verändern kann. Die Wirkung eines Diaphragmas zeigt Abb. 6 an schwefelsauren und salzsauren

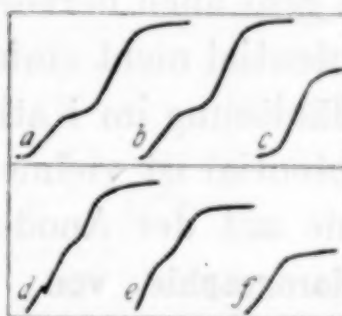
Abb. 6. Wirkung eines Diaphragmas.

Konzentration: 0,015 Mol Mo/Liter

$a-c = 20 \text{ n-H}_2\text{SO}_4$ ,  $d-f = 5 \text{ n-HCl}$ .

Anodenlösung:  $a, d = 20\%$ ig.  $\text{NaClO}_4$   
 $c, f = 1 \text{ n-KCl}$ .

Mit Diaphragma:  $a, c, d, f$   
 Ohne „ :  $b, e$



Lösungen. Diese Lösungen befanden sich innerhalb des Diaphragmas in Berührung mit der Tropfkathode. Zum Vergleich wurden die mittleren Kurven  $b$  und  $e$  ohne Diaphragma aufgenommen. Bei Kurven  $a$  und  $d$  wurde als Anodenlösung  $\text{NaClO}_4$  gewählt, das dem Anodenquecksilber eine positivere Spannung erteilt, bei  $c$  und  $f$  dagegen  $\text{n-KCl}$ , welches das Quecksilberpotential nach negativeren Werten verschiebt. Vergleicht man die letzten beiden Kurven mit  $b$  und  $e$ , so erkennt man, daß bei  $c$  und  $f$  das erste Stück der Kurven  $b$  und  $e$  fehlt. Die Anodenlösung hat hier die gleiche Wirkung, wie sie auch erreicht wird, wenn man der Tropfkathode vor Beginn des Versuches eine negative Vorspannung gibt. Gerade entgegengesetzt verläuft der Effekt, wenn man  $\text{NaClO}_4$  als Anodenlösung benutzt. Die Kurven  $a$  und  $b$  beginnen früher als  $b$  und  $e$ , so, als hätte die Tropfkathode eine positive Vorspannung erhalten. Die Erklärung dieser Erscheinung ist folgende: Bei Anwendung eines Diaphragmas bildet sich ein galvanisches Element aus Quecksilbertropfkathode–Molybdänlösung/Anodenlösung–Quecksilberanode. Dieses Element wird nun kurzgeschlossen, sobald mit der Aufnahme des Polarogramms begonnen werden soll, d. h. beim Anlegen der Elektrolysiserspannung Null. Dadurch wird aber das Potential der Tropfelektrode verändert, es gleicht sich dem der Quecksilberanode an. Die Tropfkathode erhält

also durch die Quecksilberanode bei Beginn des Polarographierens eine Vorspannung. Wird Natriumperchlorat als Anodenflüssigkeit benutzt (*a, d*), so wird die Quecksilberanode dadurch positiv gegen die Tropfkathode. Diese erhält also beim Kurzschließen eine positive Vorspannung. Da das Potential in allen Polarogrammen von links nach rechts negativer wird, erscheint also das Anfangspotential nach links — zu einem positiveren Wert — verschoben. Bei Verwendung von Kaliumchloridlösung als Anodenflüssigkeit (*c, f*) wird die Quecksilberanode negativ gegen die Tropfkathode. Folglich verschiebt sie deren Anfangspotential nach negativeren Werten, also im Bilde nach rechts. Das Polarogramm beginnt daher mit einem negativeren Anfangspotential als beim Arbeiten ohne Diaphragma. Aus diesen Erscheinungen geht auch hervor, daß beim Arbeiten mit Diaphragma als Anfangspotential nicht einfach das Potential der Tropfkathode gegen die Molybdänlösung im Kathodenraum genommen werden darf. Das Anfangspotential ist vielmehr das Potential, das die Kathode annimmt, wenn sie mit der Anode kurzgeschlossen ist.

**Polarographie von schwefelsauren Molybdänlösungen.** Bei der Untersuchung des polarographischen Verhaltens des Mo wurde stets zunächst ein Polarogramm der molybdänfreien Grundlösungen aufgenommen. Daran an schlossen sich Versuche mit Mo verschiedener Konzentration. Auf diese Weise konnte eindeutig entschieden werden, ob eine bestimmte Stufe im Polarogramm durch Reduktion des Mo bedingt war. Nunmehr wurde das Verhalten der dem Mo zuzuordnenden Stufen bei verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht.

Abb. 7 gibt eine Anzahl von Stromspannungskurven wieder, die das polarographische Verhalten des Mo in schwefelsaurer Lösung zeigen. Die Aufnahmen wurden ohne Diaphragma gemacht. Die zugehörigen Werte der Halbwellenpotentiale und Stufenhöhen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

In 20 n-Schwefelsäure (Kurve *a*) treten zwei Stromstufen auf, die mit 1 und 2 bezeichnet sind. Die erste beginnt sogleich beim Anfangspotential. Die Stufe 2 wird mit abnehmender Säurekonzentration kleiner (*b—e*), wie deutlich aus den auf gleiche Galvanometerempfindlichkeit umgerechneten Werten der Tabelle 4 hervorgeht. Gleichzeitig entwickelt sich eine neue Stufe 3, die bei *b* und *c* erst angedeutet, in *d* und *e* aber deutlich ausgeprägt ist. Das Halbwellenpotential der ersten Welle wird mit abnehmender Azidität immer negativer, während die Stufenhöhe anwächst. Dadurch fließen die Stufen 1 und 2 bei *f* schließlich zusammen. Die Kurven *f—k* zeigen nur noch die Wellen 1



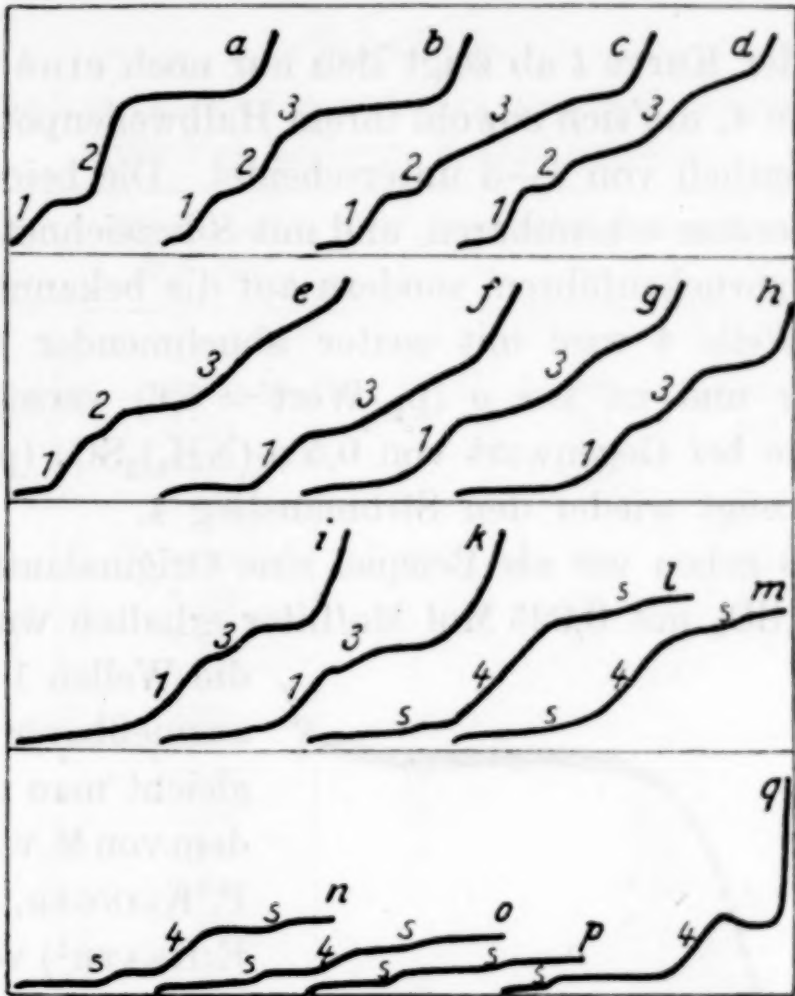


Abb. 7. Polarogramme von schwefelsauren Molybdänlösungen 0,025 Mol Mo im Liter; Kolloid Gelatine

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
Säure, n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	15	12,5	10	5,0	1,0	0,50	0,25
Säure, p <sub>H</sub> -Wert,	<i>i</i> 1,3	<i>k</i> 1,6	<i>l</i> 1,9	<i>m</i> 2,6	<i>n</i> 3,0	<i>o</i> 4,3	<i>p</i> 5,3	<i>q</i> p <sub>H</sub> = 5,6; 0,5 n-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Galvanometer-Empfindl.	<i>a</i> = 1/20		<i>b</i> — <i>e</i> = 1/30		<i>f</i> — <i>l</i> = 1/50		<i>m</i> — <i>q</i> = 1/15	

Tabelle 4. Polarographie von schwefelsauren Molybdänlösungen 0,01 Mol Mo/Liter; Kolloid Gelatine

Kurven	Säurekonzentration		Stufenhöhen in mm für Galv.-Empfindl.				Halbwellenpotentiale Volt (H <sub>2</sub> -Elektrode)			
	n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p <sub>H</sub>	1	2	3	4	1	2	3	4
<i>a</i>	20	—	25	60	—	—	+ 0,44	+ 0,01	—	—
<i>b</i>	15	—	36	62	1)	—	+ 0,35	— 0,05	1)	—
<i>c</i>	12,5	—	40	22	42	—	+ 0,25	— 0,06	— 0,60	—
<i>d</i>	10,0	—	42	18	60	—	+ 0,21	— 0,04	— 0,53	—
<i>e</i>	5,0	—	44	5	64	—	+ 0,19	— 0,04	— 0,65	—
<i>f</i>	1,0	—	74	—	69	—	— 0,05	—	— 0,60	—
<i>g</i>	0,50	—	87	—	1)	—	— 0,10	—	1)	—
<i>h</i>	0,25	—	86	—	63	—	— 0,24	—	— 0,66	—
<i>i</i>	0,10	1,3	84	—	30	—	— 0,32	—	— 0,63	—
<i>k</i>	0,050	1,6	73	—	37	—	— 0,22	—	— 0,67	—
<i>l</i>	0,035	1,9	—	—	—	145	—	—	—	— 0,50
<i>m</i>	0,020	2,6	—	—	—	32	—	—	—	— 0,39
<i>n</i>	0,010	3,0	—	—	—	14	—	—	—	— 0,41
<i>o</i>	0,005	4,3	—	—	—	7	—	—	—	— 0,45
<i>p</i>	0,001	5,3	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>q</i>	0,5 n-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,6	—	—	—	23	—	—	—	— 0,68

1) Im Original nicht meßbar.

und 3. Von der Kurve *l* ab zeigt sich nur noch eine dem Mo zuzuordnende Stufe 4, die sich sowohl ihrem Halbwellenpotential, wie der Höhe nach deutlich von 1—3 unterscheidet. Die beiden in den Abbildungen außerdem erkennbaren, und mit *S* bezeichneten Wellen sind nicht auf Mo zurückzuführen, sondern auf die bekannten Sauerstoffstufen. Die Welle 4 wird mit weiter abnehmender Azidität (*l*—*o*) schnell kleiner und ist bei *p* ( $p_H$ -Wert = 5,3) verschwunden. Die Kurve *q* wurde bei Gegenwart von 0,5 n-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $p_H$ -Wert = 5,6) erhalten und zeigt wieder den Stromanstieg 4.

In Abb. 8 geben wir als Beispiel eine Originalaufnahme wieder, die in 20 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 0,025 Mol Mo/Liter erhalten wurde. Sie zeigt

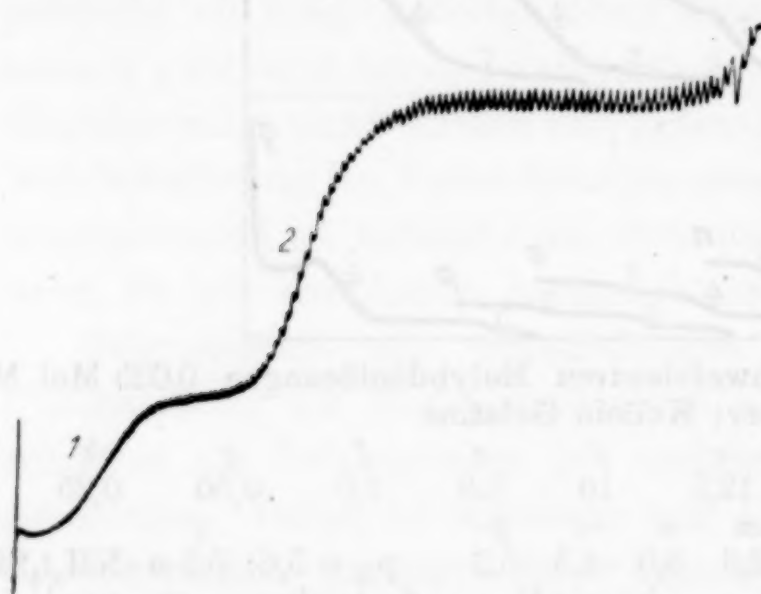


Abb. 8. Polarogramm des Mo in 20 n-Schwefelsäure. (0,025 Mol Mo/Liter)

die Wellen 1 und 2 in gut ausmeßbarer Form. Vergleicht man dieses Bild mit dem von M. v. STACKELBERG, P. KLINGER, W. KOCH und E. KRATH<sup>1)</sup> veröffentlichten Aufnahmen, so erkennt man, daß auf dem Polarogramm dieser Autoren die erste Welle fehlt, und die von ihnen erhaltene mit unserer Welle 2 übereinstimmt. Anscheinend arbeiteten sie

mit Diaphragma, wodurch sich das Fehlen der Stufe 1 infolge des S. 267 erörterten Effektes erklärt. M. v. STACKELBERG, P. KLINGER, W. KOCH und E. KRATH halten die zweite Stufe für sehr geeignet zur quantitativen Bestimmung des Mo. Auch nach unseren Beobachtungen ist die Höhe dieser Stufe der Molybdätkonzentration proportional.

Um die in den Polarogrammen gefundenen Stufen bestimmten Wertigkeitsänderungen des Mo zuordnen zu können, wurden Versuche durchgeführt, bei denen wir von elektrolytisch teilweise reduzierten Lösungen ausgingen. Die folgende Tabelle 5 enthält die auf diese Weise erhaltenen Zahlen.

Aus den Zahlen der Tabelle geht eindeutig hervor, daß die Stufe 1 der Polarogramme durch die Reduktion von Mo(VI) nach Mo(V) verursacht ist, denn ihre Höhe wird mit abnehmendem Gehalt der Ausgangslösung an Mo(VI) kleiner, und sie verschwindet ganz, wenn man

<sup>1)</sup> M. v. STACKELBERG, P. KLINGER, W. KOCH u. E. KRATH, Techn. Mitt. Krupp 6 (1939), 75.



Tabelle 5

Polarographie teilweise reduzierter Molybdänlösungen  
0,025 Mol Mo/Liter; Kolloid Gelatine

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> n	Wertigkeit des Mo	Stufenhöhe in mm		
		1	2	3
20	6,00	42	100	—
	5,42	16	90	—
	5,00	—	90	—
	4,45	—	60	—
	3,46	—	—	—
10	6,00	60	36	83
	5,00	—	38	81
	4,42	—	23	73
	3,56	—	18	—
	3,00	—	—	—
5	6,00	78	140	—
	5,23	18	140	—
	4,54	—	110	—
	3,56	—	40	—
	3,00	—	—	—
1	6,00	128	—	120
	4,99	—	—	150
	3,09	—	—	6

Polarogramme mit reinen Mo(V)-Lösungen aufnimmt. Die zweite und dritte Welle dagegen treten in Mo(V)-Lösungen nahezu ebenso ausgeprägt auf wie bei Anwendung von Mo(VI). Sie werden erst in solchen Lösungen kleiner, die über die 5wertige Stufe hinaus reduziert wurden. Besonders deutlich zeigt sich das in den aus 10 n- und 5 n-Schwefelsäure erhaltenen Werten. In 5 n-Schwefelsäure ist die Höhe der 2. + 3. Stufe dem Gehalt der Lösung an Mo(V) genau proportional, in 10 n-Schwefelsäure annähernd. Hiernach besteht kein Zweifel, daß diese beiden Stufen gemeinsam dem Übergang von Mo(V) nach Mo(III) zuzuschreiben sind.

Die Zuordnung zweier Stufen zu dem Übergang Mo(V) → Mo(III) ergibt sich zwanglos aus dem Bestehen zweier Modifikationen des 3wertigen Mo. Während die grünen und die braunen Lösungen von Mo(V) miteinander im Gleichgewicht stehen, und daher auch das gleiche Potential besitzen, können die rote und die grüne Form des 3wertigen Mo nicht reversibel ineinander übergehen. Vielmehr bilden sie sich während der Reduktion je nach den Bedingungen einzeln oder nebeneinander mit verschiedenem Potential. In den ganz stark sauren Lösungen bildet sich beim Reduzieren nur die rote Form des Mo(III). Unter den gleichen Bedingungen findet man in den Polarogrammen

nur die Stufe 2. Diese wird daher dem Übergang  $\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(III)}_{(\text{rot})}$  entsprechen. Wird die Säurekonzentration geringer, so ist mit gleichzeitiger Bildung der roten und grünen  $\text{Mo(III)}$ -Form zu rechnen. In diesem Säurebereich finden sich auf den Polarogrammen (*b—e*, Abb. 7) die Stufen 2 und 3. Bei weiterer Herabsetzung der Säurekonzentration entsteht nur noch die grüne  $\text{Mo(III)}$ -Modifikation, Stufe 2 verschwindet, und dafür nimmt die Höhe der Stufe 3 zu. Dieser liegt daher der Vorgang  $\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(III)}_{(\text{grün})}$  zugrunde. Diese Auffassung wird durch die Beobachtung bestätigt, daß die  $\text{Mo(III)}$ -

Lösungen in dem Säurebereich, wo Stufe 2 und 3 auftreten, weder grün, noch rot aussahen, sondern Mischfarben zeigten.

Es bleibt noch die in den Polarogrammen mit 4 bezeichnete Welle aufzuklären. Sie unterscheidet sich in Höhe, Form und Halbwellenpotential deutlich von allen anderen Stufen und tritt nur in den ganz schwach sauren Molybdänlösungen auf ( $\text{pH} > 1,9$ ). Diese Lösungen zeigten nun auch bei der Elektrolyse insofern ein be-

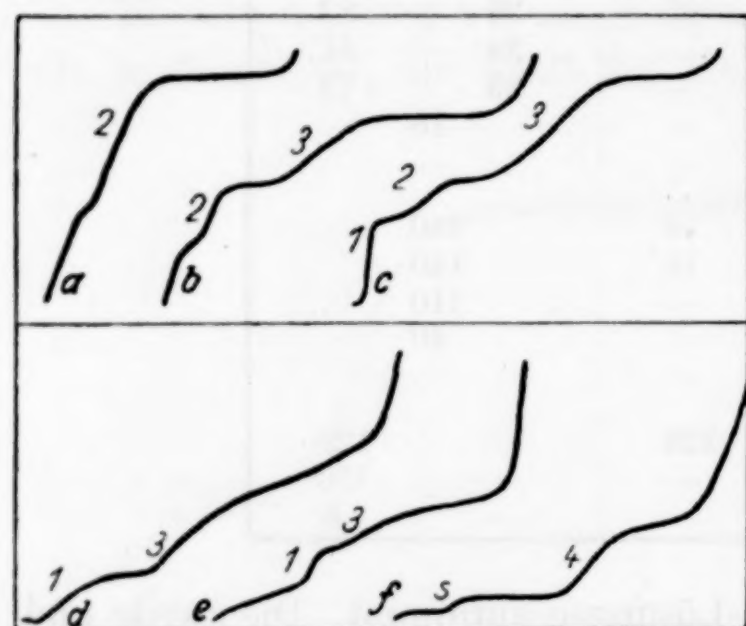


Abb. 9. Polarogramme von salzsauren Molybdänlösungen *a—c* = 0,015, *d—f* = 0,010 Mol Mo/Liter; Kolloid Tylose

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
n-HCl	5,0	3,0	2,0	1,0	0,1	0,001
Galv.-Empfdl.	<i>a, c</i> = $\frac{1}{100}$		<i>b, d, e, f</i> = $\frac{1}{50}$			

sonderes Verhalten, als sich aus ihnen bei der Reduktion unmittelbar festes  $\text{Mo(OH)}_3$  ausschied. Dieser Vorgang findet innerhalb des gleichen Säurebereiches statt, in dem polarographisch die Stufe 4 gefunden wird. Daher entspricht diese Stufe zweifellos der Reduktion von  $\text{Mo(VI)}$  zu  $\text{Mo(OH)}_3$ . Auch in fast neutraler, ammonsalzhaltiger Molybdänlösung findet sich die Stufe 4 (Kurve *q*, Abb. 7). Wie früher<sup>1)</sup> gezeigt wurde, führt die Reduktion von Molybdatlösungen auch unter diesen Bedingungen unmittelbar zu  $\text{Mo(OH)}_3$ .

**Polarographie von salzsauren Molybdänlösungen.** Abb. 9 gibt einen Überblick über das polarographische Verhalten des Mo in salzsaurer Lösung. Für die Stufen sind dieselben Bezeichnungen gewählt wie bei den schwefelsauren Lösungen, so daß gleiche Zeichen immer gleichartigen Vorgängen entsprechen. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 6 enthalten.

<sup>1)</sup> Vorangehende Abhandlung, S. 246.



Tabelle 6  
Polarographie von HCl-, HClO<sub>4</sub>- und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-sauren Molybdänlösungen  
0,01 Mol Mo/Liter; Kolloid Tylose

Säure	Stufenhöhe in mm für Galv.-Empfdl. = <sup>1</sup> / <sub>10</sub>				Halbwellenpotential Volt (H <sub>2</sub> -Elektrode)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
n-HCl	Salzsäure							
8,0	—	—	—	—	—	—	—	—
5,0	—	250*)	—	—	—	—0,09	—	—
3,0	—	110	120	—	—	—0,08	—0,45	—
2,0	173	60	200	—	+ 0,14	—0,10	—0,59	—
1,0	70	—	90	—	+ 0,10	—	—0,39	—
0,10	50	—	50	—	—0,05	—	—0,50	—
0,01	—	—	—	80	—	—	—	—0,60
n-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphorsäure							
20,0	50	51	30	—	+ 0,28	—0,20	—0,74	—
10,0	40	40	140	—	+ 0,23	—0,20	—0,70	—
1,0	60	—	180	—	—0,09	—	—0,66	—
0,1	48	—	160	—	—0,20	—	—0,63	—
0,01	—	—	—	20	—	—	—	—0,60
n-HClO <sub>4</sub>	Überchlorsäure							
	für Galv.-Empfdl. = <sup>1</sup> / <sub>100</sub>							
10,0	20	200	220	—	+ 0,32	+ 0,02	—0,39	—
7,0	39	110	120	—	+ 0,23	—0,01	—0,42	—
5,0	9	—	170	—	+ 0,11	—	—0,51	—
3,0	4	—	120	—	+ 0,10	—	—0,55	—
1,0	15	—	60	—	0,00	—	—0,80	—
0,1	7	—	17	—	—0,05	—	—0,36	—
0,01	—	—	—	15	—	—	—	—0,40

\*) Kolloid Gelatine

In den konzentriert salzsauren Lösungen fehlt im Gegensatz zu den schwefelsauren die Stufe 1 zum Teil. Die Erklärung hierfür ist darin zu suchen, daß 6wertiges Mo in stark salzsaurer Lösung durch metallisches Quecksilber reduziert wird. Nach unseren früheren Versuchen<sup>1)</sup> erhält man in etwa 3 n-Salzsäure mit Quecksilber 5wertiges Mo, während in ganz stark sauren Lösungen sogar 3wertiges Mo entsteht. Beim Polarographieren tritt daher schon vor Anlegen einer Spannung in stark sauren Lösungen eine teilweise Reduktion der Molybdänlösung durch die Tropfkathode ein. Man erhält dann die gleiche Wirkung, wie bei Anwendung einer zum Teil reduzierten Lösung. Daher wird polarographisch die dem Übergang Mo(VI) → Mo(V) entsprechende Stufe 1 nur noch teilweise verzeichnet, wenn die Salzsäurekonzentration größer als 2 n ist. In 8 n-Salzsäure tritt über-

<sup>1)</sup> Vorgehende Abhandlung, S. 248.

haupt keine Stufe mehr auf, weil hier das Mo durch das Kathodenquecksilber vollständig bis zur 3-Wertigkeit reduziert wird. Im übrigen entsprechen die in Salzsäure erhaltenen Polarogramme den in Schwefelsäure gefundenen weitgehend.

**Polarographie von phosphorsauren Molybdänlösungen.** Die bei Gegenwart von Phosphorsäure erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 mit aufgenommen. Hier treten bereits in den ganz konzentriert sauren Lösungen 3 Stufen auf, da infolge der geringen Azidität der Phosphorsäure auch in diesen Lösungen beide Modifikationen des 3wertigen Mo entstehen. Sonst zeigen die Polarogramme nichts Neues.

Beim **Polarographieren von überchlorsauren Molybdänlösungen** erhielten wir auffallend große Stufen. Die Höhen sind in Tabelle 6 für eine Galvanometerempfindlichkeit  $= 1/100$  wiedergegeben, während sie bei den anderen Säuren stets auf eine 10fach größere Empfindlichkeit bezogen sind. Anscheinend wird mit dem Mo auch Perchloration reduziert, vermutlich in Form komplexer Molybdän-Perchlorsäureverbindungen. In ihrem sonstigen Verhalten zeigen diese Lösungen mit den schwefelsauren mehr Ähnlichkeit als mit den salzsauren.

**Polarographie alkalischer Molybdänlösungen.** In alkalischer Lösung konnte polarographisch keine Stromstufe erhalten werden, was mit dem chemischen Verhalten des Mo im Einklang steht, das unter diesen Bedingungen gegen Reduktionsmittel beständig ist.

### Zusammenfassung

1. Der Verlauf der elektrolytischen Reduktion von schwefel- und salzsauren Molybdänlösungen wird untersucht. Die Reduktion verläuft über die 5wertige Stufe bis zum Mo(III). In sehr schwach sauren Lösungen führt sie unmittelbar zu festem  $\text{Mo(OH)}_3$ .

2. Die Redoxpotentiale schwefel- und salzsaurer Molybdänlösungen werden gemessen, wobei der Einfluß der Säure- und Molybdänkonzentration und der Temperatur berücksichtigt wird.

3. Die polarographische Reduktion des Mo wird in schwefel-, salz-, phosphor- und überchlorsauren Lösungen untersucht. Die Polarogramme zeigen 4 Wellen, die folgenden Übergängen entsprechen: 1.  $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ , 2.  $\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(III)}_{\text{rot}}$ , 3.  $\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(III)}_{\text{grün}}$ , 4.  $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(OH)}_3$ . Alkalische Molybdatlösungen sind polarographisch nicht reduzierbar.

**Freiberg (Sa.),** Institut für anorganische Chemie der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1941.



Magnetochemische Untersuchungen. XXXVIII<sup>1)</sup>**Das magnetische Verhalten einiger Verbindungen der Übergangselemente**

Von HEINRICH BOMMER

Mit einer Abbildung im Text

Es sind bisher keine Verbindungen des dreiwertigen Kobalts bekannt, in denen auch nur annähernd der Magnetismus vorhanden ist, der auf Grund der Theorie dem dreiwertigem Kobaltion in salzartigen Verbindungen zukommt. Das zu erwartende Moment sollte  $\sim 5,3$  Magnetonen sein; das entspricht bei Zimmertemperatur einer Suszeptibilität von rund  $12500 \cdot 10^{-6}$ . Wenn man von früheren Messungen an stark verunreinigten Verbindungen absieht, wurde bisher der höchste Wert für eine dreiwertige Kobaltverbindung für das  $\text{CoF}_3$ <sup>2)</sup> zu  $2570 \cdot 10^{-6}$  gemessen. Es erschien daher wünschenswert, solche Verbindungen zu untersuchen, von denen man am ehesten annehmen darf, daß in ihnen das Moment des dreiwertigen Kobalts vorliegt. In Frage kommen vor allem solche Verbindungen, in denen das Kobaltion von nur wenig deformierbaren Ionen bzw. Atomgruppen mit abgeschlossenen Elektronenkonfigurationen umgeben ist, so z. B. das Kobalt(III)-sulfat, die Kobaltalaune und das wasserhaltige sowie das wasserfreie Kobalt(III)-fluorid. Im Verlaufe der Untersuchung trat ferner die Frage nach der Art der Hydratbindung in Alaunen auf, so daß nach den Messungen an Kobalt(III)-sulfat und Rubidiumkobaltalaun auch Caesiummanganalaun und Caesiumrhodiumalaun untersucht wurden.

**1. Kobalt(III)-Verbindungen**

Kobalt(III)-sulfat. Magnetische Messungen an Kobalt(III)-sulfat  $[\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}]$  liegen vor von W. SCHRIEVER und R. E. SMITH<sup>3)</sup>, die auffallenderweise im Bereich von 2—10 Ørsted Feldstärkenabhängigkeit beobachteten. PRIGANDORANJAN RÂY und DINES CHAN-

<sup>1)</sup> XXXVII: vgl. P. WEISS u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 288.<sup>2)</sup> P. HENKEL u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935), 73—77.<sup>3)</sup> W. SCHRIEVER u. R. E. SMITH, Bull. Amer. physic. Soc. **10** (1934), Nr. 7, 8.

DRA SEN<sup>1)</sup> fanden Werte zwischen 13,6—16 WEISS'schen Magnetonen; sie maßen nur bei Zimmertemperatur.

Zur elektrolytischen Darstellung des Kobalt(III)-sulfats hielt man sich im wesentlichen an die von SWANN und XANTHAKOS<sup>2)</sup> gegebene Vorschrift. Als Diaphragma diente eine Tonzelle, die von einem ringförmig gebogenen Kupferblech als Kathode ganz umgeben war. Die Anode bestand aus einem Platinblech, der Elektrolyt aus einer bei 0° C an  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  gesättigten 10n-Schwefelsäure ( $d = 1,26$ ). Elektrolysiert wurde bei 0° C mit einer Stromdichte von 0,09 Amp./cm<sup>2</sup>. Die Dauer der Elektrolyse betrug 5—6 Stunden. Die tiefblaue und dickflüssige Lösung wurde zur Abkürzung der Filtrationszeit gleichzeitig durch mehrere Glasfrittentiegel filtriert. Getrocknet wurde das Salz durch Verstreichen auf einem Tonteller mit einem Platinspatel. Ein schnelles Arbeiten ist dringend erforderlich, da das Sulfat merklich zersetzlich ist. Besonders stark ist die Zersetzung, wenn man versucht, auf ein schwefelsäurefreies Produkt hinzuarbeiten.

Bei der magnetischen Untersuchung erwiesen sich die untersuchten Präparate als feldstärkenunabhängig, dagegen wurde ein nicht unerheblicher Paramagnetismus gefunden, dessen Größe von Präparat zu Präparat stark variierte und mit der Zeit beträchtlich zunahm. Dieses starke Ansteigen der Suszeptibilität mit der Zeit zeigt Tabelle 1, deren erste Spalte angibt, nach wieviel Stunden der Herstellung des Salzes (gerechnet mit Beendigung der Elektrolyse) die Messung vorgenommen wurde. Messungen bei höherer Temperatur als 20° C sind nicht möglich, da bereits bei 25° die Zersetzung sehr schnell wird<sup>3)</sup>.

Tabelle 1  
Kobalt(III)-sulfat

	Stunden nach Herstellung des Präparates	$T^\circ$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol. kor.}} \cdot 10^6$
Präp. I {	15	292	7,4	2850
	60	292	8,85	3380
	16	195	11,1	4180
Präp. II {	5	297	1,87	834
	7	297	2,52	1070
	22	297	3,09	1270
	8	195	3,78	1530
	11 <sup>4)</sup>	195	3,84	1550
Präp. III {	2	297	2,23	965
	3	195	3,29	1350

<sup>1)</sup> P. RAY u. D. CHANDRA SEN, J. Indian. chem. Soc. **12** (1935), 190—93.

<sup>2)</sup> S. SWANN jr. u. TH. S. XANTHAKOS, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 400.

<sup>3)</sup> Während der Zeit der Herstellung der Kobaltsalze stand keine flüssige Luft zur Verfügung, so daß Messungen bei  $-183^\circ$  nicht durchgeführt werden konnten.

<sup>4)</sup> Während der 3 Stunden zwischen 8—11 wurde das Präparat bei  $-78^\circ \text{C}$  aufbewahrt.



In Tabelle 2 sind die Analysendaten der Präparate I und II für Sulfat, Gesamtkobalt und für 3 wertiges Kobalt (Best. des Oxydationswertes) angegeben.

Tabelle 2

	Sulfat %	Kobalt %	Oxydationswert %
Theoretisch	39,46	16,14	16,14
Präp. I gef.	40,13	16,28	14,00
Präp. II gef.	42,15	15,06	14,20

Die Analysen wurden direkt nach Beendigung der Filtration und Trocknung des Salzes auf dem Tonteller vorgenommen. Der Oxydationswert wurde bei 0° C mit Kaliumjodid und Thiosulfat bestimmt. Da die Präparate noch anhaftende Schwefelsäure enthalten (vgl. die Darst.), muß der Gehalt an Kobalt etwas zu niedrig, an Sulfat etwas zu hoch ausfallen.

Sowohl aus den magnetischen Daten wie aus den Analysenwerten folgt, daß es nicht möglich war, ein reines, an Kobalt(II)-sulfat freies Kobalt(III)-sulfat herzustellen. Es spricht alles dafür, daß das Kobalt(III)-sulfat keinen nennenswerten Paramagnetismus besitzt und daß der gefundene Paramagnetismus allein dem Kobalt(II)-sulfat ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) zuzuschreiben ist. Die magnetische Messung zeigt aber auch ferner, daß es gar nicht möglich ist, ein reines Kobalt(III)-sulfat herzustellen, denn das beigemengte Kobalt(II)-sulfat ist nicht von vornherein mit auskristallisiert, sondern fortlaufend nach Beendigung der Elektrolyse durch Zersetzung des Kobalt(III)-sulfats entstanden. Dem hohen Paramagnetismuswert des Präparates I entspricht, daß bei der Analyse ein  $\text{Co}^{2+}$ -Gehalt von  $\sim 20\%$  gefunden wurde. Das beste erhaltene Präparat II enthielt bereits nach 5 Stunden, in denen das Sulfat Temperaturen zwischen 0—20° C ausgesetzt war, auf Grund der magnetischen Messung 8% an  $\text{Co}^{2+}$  neben 92% an  $\text{Co}^{3+}$ . Dem entspricht auch das Ergebnis der  $\frac{1}{2}$  Stunde vorher ausgeführten Analyse. Nach weiteren 2 Stunden ist die Suszeptibilität bereits von  $834 \cdot 10^{-6}$  auf  $1070 \cdot 10^{-6}$  gestiegen. Selbst bei  $-78^\circ \text{C}$  ist die Zersetzung noch nicht zum Stillstand gekommen. Innerhalb von 3 Stunden ist der Anteil an  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen um rund  $1\frac{1}{2}\%$  vermehrt. Nimmt man eine Extrapolation der nacheinander gemessenen Suszeptibilitäten auf die Zeit Null, d. h. die Zeit der Beendigung der Elektrolyse vor, so findet man für das Kobalt(III)-sulfat keinen Paramagnetismus mehr.

Eine gewisse Verfälschung der Suszeptibilität wird noch dadurch hervorgerufen, daß bei der Zersetzung des Kobalt(III)-sulfats zu Kobalt(II)-sulfat paramagnetischer Sauerstoff entsprechend der Gleichung:

$\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$   
 entsteht, der zum Teil absorbiert bleiben dürfte.

Zusammenfassend ergibt sich, daß es nicht möglich ist, ein von Kobalt(II)-sulfat freies Kobalt(III)-sulfat herzustellen, da mit Beendigung der Elektrolyse und Entfernung der Schwefelsäure die Zersetzung zu Kobalt(II)-sulfat einsetzt. Kobalt(III)-sulfat selbst ist höchstens ganz schwach paramagnetisch, wahrscheinlich sogar diamagnetisch, und stellt somit einen Durchdringungskomplex dar, bei dem 6 Wassermoleküle mit Atombindungen an das  $\text{Co}^{3+}$ -Ion gebunden sind. Der gefundene Paramagnetismus ist vorgetäuscht und ist dem von vornherein beigemischten bzw. durch Zersetzung entstandenen Kobalt(II)-sulfat zuzuschreiben. Die Zersetzung nimmt mit Erhöhung der Temperatur mehr und mehr zu und wird bei 25—30° sehr stark.

Rubidiumkobaltalaun. Über Kobaltalaun liegen zwei gänzlich voneinander abweichende magnetische Untersuchungen vor. Während PRIGANDORANJAN RÂY und DINES CHANDRA SEN<sup>1)</sup> bei Zimmertemperatur für den Ammoniumkobaltalaun 13,6—16 WEISS'sche Magnetonen angeben, findet G. Joos<sup>2)</sup> für den Rubidiumalaun einen äußerst schwachen, von Präparat zu Präparat verschiedenen Paramagnetismus.

Zur Darstellung des Alauns wurde zunächst, wie oben beschrieben, Kobalt(III)-sulfat hergestellt mit dem Unterschied, daß die benutzte  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei +10° C an  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  gesättigt war und bei dieser Temperatur die Elektrolyse begonnen wurde. Fortlaufend mit der Bildung des Kobalt(III)-Sulfats wurde die Temperatur auf 0° C erniedrigt. Nach 6 Stunden wurde das Kältebad entfernt; die Temperatur war in einer Stunde auf 20° gestiegen, wobei die Kobalt(III)-sulfatkristalle in Lösung gegangen waren. Jetzt wurde die ungefähr berechnete Menge Rubidiumsulfat in 10 n-Schwefelsäure zugesetzt und mit einer Stromdichte von 0,04 Amp./cm<sup>2</sup> unter gleichzeitiger Kühlung auf 0° C weiter elektrolysiert. Nach einer halben Stunde setzte die Kristallisation ein. Die Lösung mit den ersten Kristallen wurde in ein Becherglas, das in einer Eis-Kochsalzmischung stand, gegossen. Nach zwei Stunden wurde filtriert; die Kristalle wurden mit tiefgekühltem Eisessig und Aceton gewaschen.

Die magnetische Messung ergab, wie die Tabelle 3 zeigt, in völliger Übereinstimmung mit G. Joos einen schwachen temperaturabhängigen Paramagnetismus, der dem CURIE-WEISS'schen Gesetz mit einem negativen  $\Theta$ -Wert von  $\sim 15^\circ$  gehorcht. Dieser Paramagnetismus ist aber ebenso wie beim Kobalt(III)-sulfat auf eine Verunreinigung an Kobalt(II)-sulfat zurückzuführen.

<sup>1)</sup> P. RÂY u. D. CHANDRA SEN, J. Indian. chem. Soc. **12** (1935), 190—93.

<sup>2)</sup> G. JOOS, Ann. d. Physik, **28**, 54—58.



Tabelle 3  
Rubidiumkobaltalaun

$T^{\circ}$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol. kor.}} \cdot 10^6$	$1/\chi_{\text{Mol.}}$
90	4,01	2440	410
195	1,88	1250	800
295	1,13	855	1170
$\Theta = -15^{\circ}$			

Der Gehalt an 2 wertigem Kobalt errechnet sich aus der gemessenen Suszeptibilität zu 8%. Zu demselben Ergebnis kommt man auch auf Grund der folgenden Analysendaten:

Ber.:  $\text{SO}_4$  34,8 % Gesamt-Co: 10,66 %  
 Gef.: 34,88 % 11,0 %  $\text{Co}^{3+}$ : 10,2 %

Unter dem Mikroskop erkannte man neben den tiefblauen Oktaedern und Rhombendodekaedern des Alauns auch deutlich die roten Kristalle des Kobalt(II)-sulfats.

Es ist allerdings möglich, die Verunreinigung an Kobalt(III)-sulfat weitgehender zu vermeiden. Ein vollkommen von 2 wertigem Kobalt freier Alaun wird sich jedoch kaum gewinnen lassen, da sich der Alaun ebenso wie das Kobalt(III)-sulfat langsam zersetzt. Der Alaun ist zwar beträchtlich haltbarer als das Sulfat, doch war nach 3 tägigem Aufbewahren bei  $25^{\circ}\text{C}$  die Suszeptibilität bereits auf den 4 fachen Betrag gestiegen. Die Zersetzung wird durch Fremdstoffe noch stark erhöht. Auf Zusatz von festem Kaliumchlorid entwickelt sich Chlor. Röntgenaufnahmen mit Magnesiumoxyd als Eichsubstanz ließen sich nicht durchführen, da bereits nach kurzer Zeit die rote Farbe des Kobalt(II)-sulfats auftrat. Beim Abkühlen auf  $-160^{\circ}\text{C}$  tritt ein Farbumschlag von blau nach violett ein.

Der Rubidiumkobaltalaun ist somit ebenfalls diamagnetisch oder höchstens ganz schwach paramagnetisch. Auch hier liegt, worauf bereits G. Joos hingewiesen hat, ein Durchdringungskomplex  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  vor.

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen somit, daß man bisher überhaupt noch kein Salz gefunden hat, in dem der Magnetismus freier  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen vorhanden ist. Die Tendenz des  $\text{Co}^{3+}$ -Ions, die un-abgeschlossene 3d-Schale aufzufüllen, ist so groß, daß selbst Liganden wie  $\text{H}_2\text{O}$ , die sonst sehr wenig Neigung zeigen, Durchdringungskomplexe zu bilden, mit dem  $\text{Co}^{3+}$ -Ion Atombindungen eingehen, wodurch das magnetische Moment des Ions verschwindet.

Nun gibt es allerdings einige Kobalt(III)-Verbindungen, die deutlich paramagnetisch sind. Zu nennen ist hier das Oxyd  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>1)</sup>, das allerdings auch  $\text{Co}^{2+}$  enthält, sowie einige wasserhaltige

<sup>1)</sup> Vgl. W. KLEMM, Angewandte Chemie 44 (1931), 250 sowie A. K. BOSE u. D. P. RÂY-CHANDHURI, Sci. and Cult. 3 (1937), 246.

$\text{Co}_2\text{O}_3$ -Präparate. So fand man z. B. für  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\chi_g = 7,95 \cdot 10^{-61}$  und für  $2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $\chi_g = 2,7 \cdot 10^{-62}$ .  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist praktisch unmagnetisch<sup>1)</sup>. Schließlich sind die schon erwähnten Messungen<sup>2)</sup> an  $\text{CoF}_3$  zu nennen. In allen diesen Fällen liegt jedoch die magnetische Suszeptibilität um 1–3 Zehnerpotenzen niedriger als es dem  $\text{Co}^{3+}$ -Ion entsprechen würde. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ist bisher nur für Kobalt(III)-fluorid gemessen worden. Die von P. HENKEL und W. KLEMM erhaltenen Werte lassen sich so verstehen, daß bei tiefen Temperaturen Atombindungen zwischen den  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen vorliegen, die mit Erhöhung der Temperatur nach und nach aufbrechen (Antiferromagnetismus).

Es ist somit bisher noch keine Verbindung des 3wertigen Kobalts nachgewiesen worden, die als rein salzartige Verbindung oder als normaler Komplex anzusprechen wäre. Es ist vielmehr so, daß zur Überführung des 2wertigen Kobalts in das dreifach positiv geladene Ion offensichtlich ein zusätzlicher Energiebetrag nötig ist, der durch die Ausbildung von Atombindungen mit den Liganden geliefert werden muß. Dies führt dann entweder zu diamagnetischen Durchdringungskomplexen oder aber zu Atombindungen zwischen den Metallionen.

## II. Caesiummanganalaun

Nachdem durch G. Joos und im vorhergehenden nachgewiesen war, daß im Kobaltalaun und im wasserhaltigen Kobalt(III)-sulfat die Wassermoleküle mit dem  $\text{Co}^{3+}$ -Ion einen Durchdringungskomplex bilden, erhob sich die Frage, wie es bei anderen 3wertigen Ionen dieser Reihe ist. Magnetisch läßt sich diese Frage, wie Tabelle 4 zeigt, außer für die  $\text{Co(III)}$ - nur für die  $\text{Fe(III)}$ - und die  $\text{Mn(III)}$ -Verbindungen entscheiden.

Tabelle 4  
Magnetonzahlen nach PAULING

	Normale Komplexe	Durchdringungskomplexe bei 6 oktaedrisch gebundenen Liganden
$\text{Ti}^{3+}$	1,73	1,73
$\text{V}^{3+}$	2,83	2,83
$\text{Cr}^{3+}$	3,87	3,87
$\text{Mn}^{3+}$	4,90	2,83
$\text{Fe}^{3+}$	5,91	1,73
$\text{Co}^{3+}$	5,3	0

<sup>1)</sup> F. MERCK u. E. WEDEKIND, Z. anorg. allg. Chem. **186** (1930), 61, 192.

<sup>2)</sup> P. HAUSKNECHT, Dissertation Straßburg 1914, S. 27.

<sup>3)</sup> P. HENKEL u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935), 73.



Durch zahlreiche Untersuchungen ist bewiesen, daß die Hydratkomplexe des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions zu den normalen Komplexen zählen. Das war auch von vornherein zu erwarten, da beim  $\text{Fe}^{3+}$  eine „halb-besetzte“ Konfiguration vorliegt<sup>1)</sup>, die wenig Neigung besitzt, Atombindungen zu bilden. Ungeklärt war die Frage dagegen für Hydrate von Mangan(III)-verbindungen. Da  $\text{Mn}^{3+}$  eine nicht abgeschlossene Elektronenkonfiguration besitzt, erschien es durchaus möglich, daß auch hier Durchdringungskomplexe mit den Wassermolekülen gebildet werden oder daß zum mindesten Übergänge zwischen normalen und Durchdringungskomplexen vorliegen. Es erschien daher wichtig, das Verhalten eines Manganalalauns zu untersuchen, da über die magnetischen Eigenschaften dieser Stoffe Angaben in der Literatur nicht vorlagen<sup>2)</sup>.

Caesiummanganalaun wurde nach CHRISTENSEN<sup>3)</sup> aus einer Lösung von Manganiacetat in Schwefelsäure und Caesiumsulfat durch Kristallisation bei  $-5^\circ$  hergestellt. Zur Beschleunigung des Kristallisationsbeginns wurde zunächst einmal die Lösung auf  $-25^\circ \text{C}$  abgekühlt.

Über das magnetische Verhalten des Caesiummanganalauns unterrichtet die Tabelle 5. Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte von 2 Präparaten dar, deren Einzelwerte auf mindestens 1% übereinstimmen.

Tabelle 5  
Caesiummanganalaun

$T^\circ$	$\chi_g \text{ kor.} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol.}} \text{ kor.} 10^6$	$1/\chi \text{ Mol.}$	$\mu_{\text{eff.}}$
90	55,8	33 300	30,1	4,91
195	25,8 <sub>5</sub>	15 400	65,0	4,92
203	24,3	14 500	69,0	4,87
293	17,1	10 200	98,2	4,91
297	16,8	10 000	100,0	4,89

Aus den gemessenen Suszeptibilitäten errechnen sich für  $\mu_{\text{eff.}}$  4,91 BOHR'sche Magnetonen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der von der Theorie für reine Ionenbindung berechneten Zahl von 4,90. Aus der in Abb. 1 gegebenen Darstellung von  $1/\chi-T$  ergibt sich ferner, daß der Manganalaun das CURIE'sche Gesetz streng befolgt.

<sup>1)</sup> Vgl. W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39 (1933), 597.

<sup>2)</sup> Nach Abschluß der Untersuchung fand ich eine Notiz von A. SIEGERT [Physica 3 (1936), 85], wonach der Magnetismus des Maganalauns den theoretischen Forderungen gerecht wird; Zahlen werden jedoch nicht angegeben.

<sup>3)</sup> O. T. CHRISTENSEN, Z. anorg. Chem. 27 (1901), 329.

Die Analyse ergab für Mangan 9,05%, aus dem Oxydationswert 8,98% (ber. 9,23%) und für Sulfat einen Gehalt von 32,8% (ber. 32,3%). Danach enthält der Alaun noch 2% anhaftende Schwefelsäure. Dieser Gehalt wurde bei der Berechnung der Suszeptibilität bereits berücksichtigt.

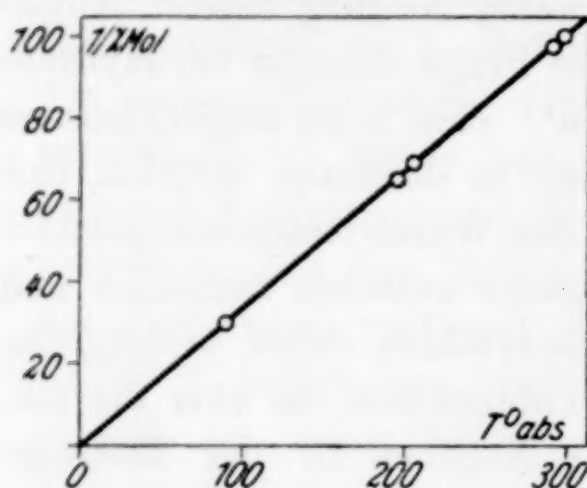


Abb. 1.  $1/\chi$ - $T$ -Kurve für Caesiummanganalaun

Es ergibt sich demnach, daß das  $Mn^{3+}$ -Ion keinerlei Neigung zeigt, Atombindungen mit den  $H_2O$ -Molekülen zu bilden. Da auch bei den Alaunen von Titan, Vanadin und Chrom nach spektroskopischen Untersuchungen<sup>1)</sup> die elektrostatische Bindung überwiegt, stellt somit das  $Co^{3+}$  eine Ausnahme in der ganzen Reihe dar. Es ist recht auffallend, daß der Übergang so schroff

ist und daß sowohl beim Kobalt jede Andeutung von Ionenbindungen als auch beim Manganalaun jede Andeutung von Atombindungen fehlt, während man sonst doch an derartigen Grenzen oft Zwischenerscheinungen mit einem Nebeneinander von Ionen- und Atombindung findet.

### III. Caesiumrhodiumalaun

Der Befund, daß der Kobaltalaun unmagnetisch ist und im Gegensatz zu allen anderen Alaunen der ersten Reihe der Übergangselemente einen Durchdringungskomplex darstellt, legte es nahe, diese Frage auch bei den höheren Übergangselementen zu prüfen.

Bei diesen höheren Elementen sind bisher nur die Alaune des Rhodiums und Iridiums bekannt. Beide Elemente stehen im periodischen System unter dem Kobalt und zeigen damit die gleiche Außenelektronenkonfiguration. Aus der allgemeinen Erkenntnis, daß die Elemente der beiden höheren Übergangsreihen viel mehr zu Atombindungen neigen, und der Tatsache, daß bisher nur die Alaune der unter dem Kobalt stehenden Elemente bekannt sind, ist es wahrscheinlich, daß es sich bei beiden ebenfalls um Durchdringungskomplexe handelt. Diese Vermutung konnte, wie es die Tabelle 6 zeigt, für den Caesiumrhodiumalaun vollauf bestätigt werden.

Als molare diamagnetische Korrektur wurde der Wert  $275 \cdot 10^{-6}$  verwendet. Ob dem geringen, beinahe temperaturunabhängigen Paramagnetismus eine Bedeutung beizumessen ist oder ob er durch Verunreinigungen bzw. ein Zersetzungsprodukt bedingt ist, bleibe dahingestellt.

<sup>1)</sup> H. DEUTSCHBEIN, Z. Physik **77** (1932), 489; G. JOOS u. W. SCHMETZLER, Z. physik. Chem. Abt. B **20** (1933), 1.



Tabelle 6  
Caesiumrhodiumalaun

$T^{\circ}$ abs.	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol. kor.}} \cdot 10^6$
90	- 0,29 <sub>5</sub>	+ 80
195	- 0,15 <sub>3</sub>	+ 175
295	- 0,23 <sub>6</sub>	+ 125

Auch der Iridiumalaun, der aus Zeitmangel nicht mehr untersucht werden konnte, ist sicher als Durchdringungskomplex anzusehen.

Zur Darstellung des Caesiumrhodiumalauns wurde Rhodiumchloridlösung mit Natronlauge gefällt, der Oxydhydratniederschlag in Schwefelsäure gelöst, ein zweites Mal mit Natronlauge gefällt und in möglichst wenig Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung wurde mit der entsprechenden Menge einer konzentrierten Caesiumsulfatlösung versetzt und im Vakuum bei Zimmertemperatur eingeeengt. Umkristallisiert wurde aus schwach schwefelsäurehaltigem Wasser<sup>1)</sup>.

Herrn Professor Dr. W. KLEMM möchte ich auch an dieser Stelle für seine stete Unterstützung und die Bereitstellung der Institutsmittel meinen herzlichen Dank sagen. Die Firma HERAEUS, Hanau, erleichterte die Untersuchung dadurch sehr, daß sie das erforderliche Rhodiumsalz dem Institut leihweise zur Verfügung stellte. Herrn cand. chem. ORYSCHKEWITSCH danke ich für die Durchführung der Messungen.

### Zusammenfassung

1. Kobalt(III)-sulfat und Rubidiumkobaltalaun sind diamagnetisch bzw. ganz schwach paramagnetisch und stellen somit Durchdringungskomplexe dar. Es wird darauf hingewiesen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit in allen Verbindungen des dreiwertigen Kobalts Atombindungen vorhanden sind. Der Übergang von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$  scheint überhaupt nur dann möglich zu sein, wenn ein Energiegewinn durch Ausbildung von Atombindungen vorhanden ist.

2. Der Caesiummanganalaun gehorcht streng dem CURIE'schen Gesetz mit einem Moment von 4,91 BOHR'schen Magnetonen. Es liegt demnach ein normaler Komplex vor.

3. Der Caesiumrhodiumalaun ist diamagnetisch und stellt daher einen Durchdringungskomplex dar.

<sup>1)</sup> F. KRAUS u. H. UMBACH, Z. anorg. allg. Chem. 182 (1929) 411.

**Danzig-Langfuhr**, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1941.

## Über Bromstickstoff<sup>1)</sup>

VON MARTIN SCHMEISSER

Mit 4 Abbildungen im Text

In der Reihe der Verbindungen zwischen Stickstoff und den Halogenen ist der Chlorstickstoff  $\text{NCl}_3$  bereits 1811 von DULONG durch Einwirkung von Chlor auf Ammonchlorid erhalten worden. Späterhin gesellten sich dazu weitere Darstellungsmethoden: aus Chlor und Ammoniak, unterchloriger Säure und Ammonsalzlösungen, sowie durch Elektrolyse von Ammonchloridlösungen.

Zu einer „Jodstickstoff“ genannten Verbindung gelangte COURTOIS im Jahre 1813, als er das 2 Jahre vorher von ihm entdeckte Element Jod mit wäßriger Ammoniaklösung zusammenbrachte. Von nachfolgenden Forschern wurde diese Reaktion vielfach bearbeitet und dem dabei entstehenden schwarzen Produkt die Formel eines Ammoniakats des reinen Stickstofftrijodids  $\text{NJ}_3$  gegeben. Das reine  $\text{NJ}_3$  konnte aus diesen Ammoniakaten durch Entfernen des Ammoniaks mit Lösungsmitteln erhalten werden. Auf anderem Wege wurde es 1930 von CREMER<sup>2)</sup> aus  $\text{JBr}$  und Ammoniak dargestellt.

Als drittes Glied der Reihe ließ sich 1928 von RUFF<sup>3)</sup> durch Elektrolyse von geschmolzenem  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  das gasförmige Stickstofftrifluorid  $\text{NF}_3$  gewinnen, das sich von den beiden vorgenannten, höchst labilen Körpern durch seine Temperaturbeständigkeit unterscheidet.

Das Brom jedoch widersetzte sich bisher der Vereinigung mit Stickstoff hartnäckig. Hier lagen also die Verhältnisse ähnlich wie auf dem Gebiet der Halogensauerstoffverbindungen: zu den bereits frühzeitig hergestellten Chlor- und Jodoxyden gesellten sich erst sehr viel später die entsprechenden Fluorverbindungen, während Bromoxyde nicht existenzfähig zu sein schienen, bis vor kurzem auch diese Lücke

<sup>1)</sup> Vorl. Mitteilung: M. SCHMEISSER, Naturwiss. **28** (1940), 63.

<sup>2)</sup> H. W. CREMER u. D. R. DUNCAN, J. chem. Soc. London **133** (1930), 2750.

<sup>3)</sup> O. RUFF, J. FISCHER u. F. LUFT, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928), 417.



durch die Darstellung des  $\text{Br}_3\text{O}_8$  durch LEWIS und SCHUMACHER<sup>1)</sup>, des  $\text{BrO}_2$  durch SCHWARZ und SCHMEISSER<sup>2)</sup>, und des  $\text{Br}_2\text{O}$  durch SCHWARZ und WIELE<sup>3)</sup> geschlossen werden konnte.

Wenn auch der Bromstickstoff  $\text{NBr}_3$  bisher trotz mannigfaltiger Versuche nicht erhalten werden konnte, gelang es doch wenigstens, einige andere Brom und Stickstoff enthaltende Verbindungen darzustellen: im Jahre 1925 erhielt SPENCER<sup>4)</sup> beim Überleiten von Bromdampf über Natriumazid ein Bromazid der Formel  $\text{N}_3\text{Br}$ . Kurze Zeit später lieferte MOLDENHAUER<sup>5)</sup> auf indirektem Wege den Beweis, daß sich beim Vermischen von ätherischen Brom- und Ammoniaklösungen Monobromamin —  $\text{NH}_2\text{Br}$  — bildet. Auf gleichem Wege, nur durch Veränderung der angewandten Mengen, erhielt COLEMAN<sup>6)</sup> eine Lösung von Dibromamin —  $\text{NHBr}_2$  —. Diese beiden Substanzen konnten jedoch aus den Lösungen nicht isoliert werden, und somit sind also die 3 Substitutionsprodukte des Ammoniaks

das Monobromamin  $\text{NH}_2\text{Br}$ ,

das Dibromamin  $\text{NHBr}_2$  und

das Stickstofftribromid  $\text{NBr}_3$ , der „Bromstickstoff“,

noch unbekannte Substanzen.

## I. Versuche zur Darstellung von $\text{NBr}_3$ mit Hilfe der Glimmentladung

Ziel der Arbeit war, das fehlende Glied in der Reihe der Stickstoffhalogenide, den Bromstickstoff, in Substanz darzustellen. Hierzu schien eine Methode aussichtsreich zu sein, die sich schon bei der Darstellung verschiedener Halogen- und anderer bis in die jüngste Zeit unbekannter Oxyde als sehr fruchtbar erwiesen hatte: die Glimmentladung.

### a) Einwirkung der Glimmentladung auf Stickstoff und Brom

Es wurde daher versucht, in einer Apparatur, wie sie im wesentlichen bei der Darstellung des  $\text{BrO}_2$ <sup>2)</sup> Verwendung gefunden hatte, ein Gemisch von Stickstoff und Bromdampf der Glimmentladung auszusetzen.

<sup>1)</sup> B. LEWIS u. H. J. SCHUMACHER, Z. Elektrochem. **35** (1929), 648.

<sup>2)</sup> R. SCHWARZ u. M. SCHMEISSER, Ber. dtsh. chem. Ges. **70** (1937), 1163.

<sup>3)</sup> R. SCHWARZ u. H. WIELE, J. prakt. Chem. **152** (1939), 157.

<sup>4)</sup> D. A. SPENCER, J. chem. Soc. London **127** (1925), 216.

<sup>5)</sup> W. MOLDENHAUER u. M. BURGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **62** (1929), 1615.

<sup>6)</sup> G. H. COLEMAN, C. B. YAGER u. H. SOROOS, J. Am. chem. Soc. **56** (1934), 965.

Bei mehrfach angestellten Versuchen, bei denen die Sekundärstromstärke zwischen 50—100 mA variiert wurde, fand sich in der einen Teil des Entladungsrohrs bildenden Falle jedesmal nur Brom, vermischt mit Aluminiumbromid. Offensichtlich war das Brom weitgehend vom Elektrodenmaterial gebunden worden. Daher wurden die Versuche wiederholt mit Eisenelektroden, von denen eine geringere Angreifbarkeit durch Brom erwartet werden konnte. Jedoch auch unter diesen Bedingungen konnte neben dem unverändert zurückgewonnenen Brom keine Spur einer neuentstandenen Verbindung gefunden werden.

In der Folge Veränderungen hinsichtlich des Elektrodenmaterials vorzunehmen, erschien nicht erfolgversprechend; hingegen konnte zur Erklärung der Mißerfolge angenommen werden, daß bei der bisher

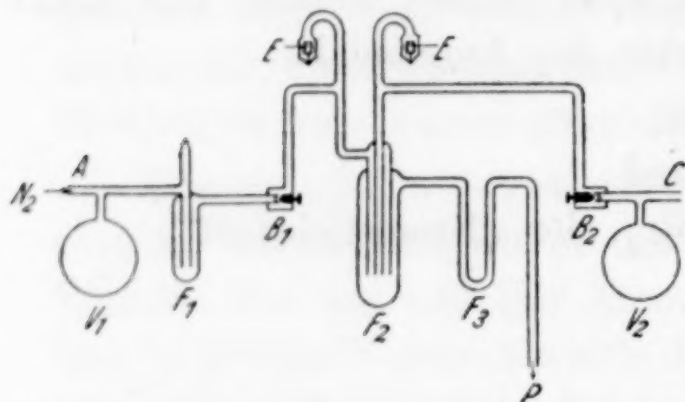


Abb. 1. Apparatur zur Synthese von  $\text{NBr}_3$  mittels Glimmentladung

gewählten Anordnung des Entladungsrohres der überwiegende Teil der Entladungsenergie zur Aktivierung des Broms verwandt wurde und nicht zur Aktivierung des Stickstoffs reichte.

Die Apparatur wurde dementsprechend in die durch Abb. 1 wiedergegebene Form abgeändert. Die neue Anordnung unterschied sich von der bisherigen durch getrennte Einführung von Stickstoff-Bromgemisch über  $B_1$  (der bei  $A$  eintretende Stickstoff belud sich bei  $F_1$  mit Bromdampf) und reinem Stickstoff über  $B_2$ , so daß beide Gase getrennt aktiviert werden konnten. Außerdem wurde durch entsprechende Umgestaltung des unteren (Ausfrier-) Teiles des Entladungsrohres auch hier ermöglicht, unmittelbar am Ort der Vereinigung beider Gase das eventuell gebildete Reaktionsprodukt mit flüssiger Luft auszufrieren. Trotz umfangreicher Variationen hinsichtlich Strömungsgeschwindigkeit und Mischungsverhältnis wurde in jedem Falle nur unverändertes Brom ausgeschieden.

Diese Ergebnisse befinden sich in Übereinstimmung mit Versuchen von P. W. SCHENK und H. JABLONOWSKI<sup>1)</sup>, die mit etwas abgeänderter Versuchsmethodik unter Verwendung einer hochkondensierten Gleichstromentladung ebenfalls keine Vereinigung von Stickstoff und Brom erzielen konnten.

<sup>1)</sup> P. W. SCHENK u. H. JABLONOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 397.



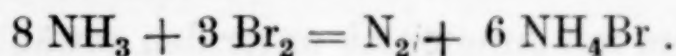
## b) Einwirkung der Glimmentladung auf Ammoniak und Brom

Da die Ursache für das Ausbleiben der Reaktion möglicherweise in der mangelnden Konzentration an aktivem Stickstoff zu suchen ist, wurde versucht, den durch Zerfall von Ammoniak in der Entladung gebildeten Stickstoff auf aktives Brom einwirken zu lassen. Hierzu fand die gleiche Apparatur, wie in Abb. 1 wiedergegeben, Anwendung mit der einzigen Abänderung, daß bei *C* Ammoniakgas an Stelle von Stickstoff eintreten konnte. Das Ammoniak war bereits als „besonders gereinigt“ bezogen worden und wurde zwecks restloser Trocknung durch mehrere mit Natronkalk, Ätznatron und Natriumdraht gefüllte Rohre geleitet. Über das Vorratsgefäß  $V_2$  und das Bodensteinventil  $B_2$  gelangte das Gas in das Entladungsrohr. Die Fallen  $F_2$  und  $F_3$  wurden wieder mit flüssiger Luft gekühlt. Die Strombedingungen der Entladung waren die gleichen wie in den vorangegangenen Versuchen: 50–100 mA, 6000 V. Überraschenderweise zeigte sich bei diesem Versuch in  $F_2$  neben einer weißen Substanz, die später als Ammonbromid erkannt werden konnte, ein intensiv rot gefärbter Körper, der in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden war und möglicherweise das gesuchte Produkt darstellen konnte.

## II. Die Reaktion zwischen Ammoniak und Brom

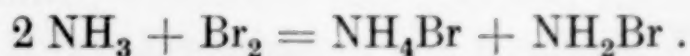
Zunächst galt es, einerseits grundsätzlich, andererseits zur Erleichterung der Darstellungsbedingungen, festzustellen, ob es zur Darstellung dieser Substanz tatsächlich der Einwirkung einer Glimmentladung auf Ammoniak und Brom bedurfte, oder ob etwa beide Ausgangssubstanzen schon ohne dieses Hilfsmittel miteinander unter Bildung des roten Produkts in Reaktion zu treten vermochten.

Bei der Vereinigung von Brom und Ammoniak im Dampfzustand bildet sich, wie bereits BALARD feststellte, stets Stickstoff und Ammonbromid entsprechend der Formulierung



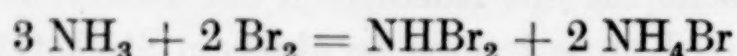
Die gleichen Reaktionsprodukte treten auf beim Vermischen von wäßrigen Brom- und Ammoniaklösungen.

Erst in letzter Zeit hat MOLDENHAUER<sup>1)</sup> festgestellt, daß sich beim Vermischen stark gekühlter ätherischer Brom- und Ammoniaklösungen im Verhältnis folgender Gleichung neben Ammonbromid Monobromamin bildet:



<sup>1)</sup> W. MOLDENHAUER u. M. BURGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 62 (1929), 1615.

In derselben Weise erhielt COLEMAN<sup>1)</sup> Lösungen von  $\text{NHBr}_2$ , wenn er Ammoniak und Brom im Verhältnis der Bildungsgleichung



bei Temperaturen unter  $-78^\circ$  vermischte.

Nach Angabe der Autoren gelang es nicht, diese Substanzen vom Lösungsmittel zu befreien, da Äther erst bei  $-60^\circ$ , einer Temperatur, bei der sich diese empfindlichen Körper bereits zersetzten, eine geeignete Dampftension besitzt. Somit galt es also, ohne Anwendung eines Lösungsmittels unter veränderten Bedingungen die Reaktion zwischen Brom und Ammoniak erneut zu untersuchen.

### III. Einwirkung von Ammoniak auf Brom im strömenden System

Hierzu wurde die in Abb. 1 wiedergegebene Versuchsanordnung benutzt, allerdings ohne die zu den vorher beschriebenen Versuchen verwandten Elektroden. In dieser Apparatur wurde in einer Weise, die weiter unten ausführlich beschrieben werden soll, mit Brom beladener Stickstoff einerseits und Ammoniak — im großen Überschuß — andererseits durch die mit flüssiger Luft gekühlte Falle  $F_2$  gesaugt. Hierin schied sich, wie erwartet, die rote Substanz ab. Nebenher fanden sich jedoch große Mengen eines weißen Kondensats, das aller Voraussicht nach das überschüssige Ammoniak sein mußte, möglicherweise jedoch noch Ammonbromid enthalten konnte.

Von diesen Substanzen mußte nun also das rote Produkt befreit werden: im Falle des Ammoniaks entstanden hierbei keinerlei Schwierigkeiten, hingegen erwies sich die Trennung von dem nach Abdestillation des Ammoniaks bei etwa  $-95^\circ$  zurückbleibenden weißen Stoff, der später als Ammonbromid identifiziert werden konnte, als unmöglich, da Fraktionierungsversuche wegen der außerordentlich leichten Zersetzlichkeit der roten Substanz fehlschlugen.

Nachdem sich aber durch diesen Versuch gezeigt hatte, daß die Reaktion von Brom mit Ammoniak unter den gewählten Bedingungen neben dem roten Körper Ammonbromid ergibt, mußte nach einer Möglichkeit gesucht werden, die rote Substanz und das Ammonbromid an getrennten Orten zur Abscheidung zu bringen.

Dieses Ziel konnte weitgehend dadurch erreicht werden, daß jetzt das U-Rohr  $F_3$  mit flüssiger Luft gekühlt wurde, während  $F_2$  ohne jegliche Kühlung blieb. Die Hauptmenge des Ammonbromids schied

<sup>1)</sup> G. H. COLEMAN, C. B. YAGER u. H. SOROOS, J. Am. chem. Soc. 56 (1934), 965.



sich alsdann in  $F_2$  ab. Wenn auch auf diese Weise keine restlos getrennte Abscheidung der beiden Substanzen erreicht werden konnte, war doch die Möglichkeit der Trennung dadurch grundsätzlich gegeben.

Das rote Produkt brauchte nun nur noch vom Ammoniak befreit zu werden, indem die Falle  $F_3$  auf ein Kältebad von  $-95^\circ$  gebracht wurde, wobei Ammoniak einen Dampfdruck von 10 mm hat. Die völlige Trennung vom Ammoniak war allerdings durch die Art seiner Abscheidung erst in mehreren Stunden durchführbar, so daß schon mit der Möglichkeit einer — wenn auch geringfügigen — Zersetzung der roten Substanz zu rechnen war. Zur Verbesserung der Abscheidungsbedingungen wurden beim folgenden Versuch zwei Veränderungen vorgenommen: um auch die letzten Mengen von Ammonbromid in der Ausfrierfalle fernzuhalten, wurde das Rohr zwischen  $F_2$  und  $F_3$  durch Füllung mit hirsekorngroßen Quarzstücken als Filter ausgebaut. Das U-Ruhr  $F_3$  wurde nicht mehr mit flüssiger Luft, sondern mit einem Kältebad von  $-95^\circ$  bis  $-98^\circ$  gekühlt, so daß das überschüssige Ammoniak gasförmig die Falle passierte. Ein Blindversuch, der mit Ammoniak allein durchgeführt wurde, zeigte, daß hierbei tatsächlich keine Spur Ammoniak kondensiert wurde.

Unter den beschriebenen Bedingungen verlief der Versuch am Anfang im erwarteten Sinne: im U-Rohr  $F_3$  setzte sich in Höhe der Oberfläche des Kältebades die prachtvoll tiefrot gefärbte Verbindung ohne jegliche weiße Verunreinigung ab, aber schon nach wenigen Sekunden verwandelte sie sich, begleitet von einem deutlich hörbaren Knacken, in eine weiße Substanz, die sich bei der Analyse als Ammonbromid erwies.

Offenbar war also nach Abscheidung einer gewissen Menge roten Produkts die Kühlung für weitere Mengen gerade an der Grenze Kühlbad/Luft nicht mehr ausreichend, so daß Zersetzung unter Bildung von Ammonbromid und wahrscheinlich gasförmig entweichenden Produkten (etwa Ammoniak und Stickstoff) eintrat.

Um dies zu vermeiden, wurde jetzt zunächst nur der unterste Teil der Falle  $F_3$  bis gerade über die Biegung in das Kältebad eingetaucht und, nachdem sich ein wenige Millimeter breiter Ring der roten Substanz gebildet hatte, das Kältebad so weit angehoben, daß sich der obere Rand des Ringes gerade etwas unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche des Bades befand. Um dieses Anheben kontinuierlich durchführen zu können, wurde das das Kühlbad enthaltende Dewargefäß mittels eines Schneckengetriebes von Hand auf die erforderliche Höhe gebracht.

Jetzt waren endlich die Darstellungsbedingungen gefunden, die zu einem einheitlichen, zur Analyse verwendbaren Produkt führten.

Lediglich aus einem anderen — weiter unten behandelten Gesichtspunkt — nämlich um genaue Aussagen über den Reaktionsmechanismus der Bildung der roten Substanz zu machen, war das mit Quarz gefüllte Zwischenstück eine Quelle der Ungenauigkeit, da das darin festgehaltene Ammonbromid nur umständlich ausgewaschen werden konnte.

Deswegen wurde eine letzte Abänderung vorgenommen, die sich nach mannigfachen Versuchen als zweckmäßigste erwiesen hatte: wenn die Falle  $F_2$  auf eine Temperatur von  $+100^\circ$  gebracht wurde,

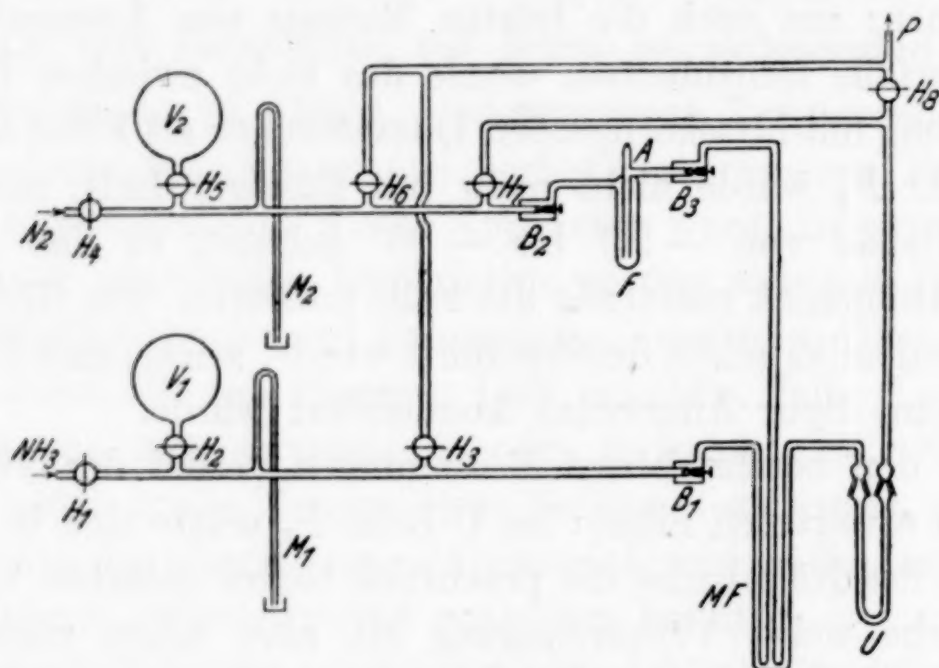


Abb. 2. Apparatur zur Darstellung von  $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$

schied sich bereits darin quantitativ das bei der Reaktion gebildete Ammonbromid ab, so daß das „Quarzfilter“ unnötig wurde. Um die Reaktionskomponenten gleichmäßig zu erwärmen, wurde eine bessere Anordnung getroffen, wie sie aus Abb. 2 hervorgeht.

#### IV. Genaue Versuchsbeschreibung zur Darstellung des roten Körpers

Abb. 2 zeigt die endgültige Apparatur mit allen Einzelheiten, und es sei nun daran zusammenfassend der Gang eines Versuchs erläutert.

Durch den Ansatz  $A$  wurden — ausreichend für mehrere Versuche —  $1\text{--}2\text{ cm}^3$  reinstes, über Kaliumbromid destilliertes Brom p. a. Kahlbaum in die Falle  $F$  eingefüllt, der Ansatz mit dem Handgebläse zugeschmolzen und die Falle zum Einfrieren des Broms mit flüssiger Luft gekühlt. Darauf wurde, während  $H_1$  und  $H_4$  geschlossen, alle anderen Hähne und die Bodensteuventile geöffnet waren, die ge-



samte Apparatur durch das bei  $P$  angeschlossene Pumpensystem evakuiert. Nachdem nun  $H_3$ ,  $H_6$ ,  $H_7$ ,  $H_8$ ,  $B_1$  und  $B_3$  geschlossen und die Pumpen abgestellt worden waren, strömte nach Öffnung von  $H_1$  das durch ein ausgedehntes Trockensystem von Ätznatron, Natronkalk und Natriumdraht sorgfältig getrocknete Ammoniak, das als bereits „besonders gereinigt“ einer Stahlflasche entnommen wurde, in den 10 Liter fassenden Vorratskolben  $V_1$  und das Röhrensystem bis zum Bodensteinventil  $B_1$ . Nach beendeter Füllung, die an dem gleichzeitig als Überdruckventil dienenden Manometer  $M_1$  beobachtet werden konnte, wurden  $H_1$  und  $H_2$  geschlossen.

In gleicher Weise wurde durch Öffnung von  $H_4$  der ebenfalls 10 Liter fassende Kolben  $V_2$  mit besonders gereinigtem Stickstoff gefüllt, der vorher zur Trocknung eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle passiert hatte. Nach Füllung wurden  $H_4$  und  $H_5$  geschlossen. Der Stickstoff erfüllte also jetzt den Vorratskolben sowie das Röhrensystem bis  $B_3$ .

Während der Füllung wurde die Mischfalle  $MF$ , die eine Länge von 40 cm hatte, durch einen elektrischen Ofen auf eine Temperatur von  $100^\circ$  gebracht und ein Pentan- oder Ätherkältebad von  $-95^\circ$  bis  $-98^\circ$  bereitet, mit dem zunächst der unterste Teil des U-Rohrs  $U$  gekühlt wurde, das einen Rohrdurchmesser von 25 mm und eine Länge von 25 cm hatte, und mittels zweier Schliffe an die Apparatur angeschlossen worden war.

Nachdem noch das in  $F$  befindliche Brom auf eine Temperatur von  $24-25^\circ$  (der durchschnittlichen Zimmertemperatur) gebracht worden war, wurden die Pumpen angestellt und  $H_8$  geöffnet.

Als erstes wurde der Ammoniakstrom eingestellt, indem bei geschlossenem Hahn  $H_2$  das Bodensteinventil  $B_1$  ein wenig geöffnet wurde, so daß das Quecksilber im Manometer langsam anstieg (etwa 2 mm/sec). Darauf wurde  $B_3$  geöffnet, aber nur soviel, daß die Strömungsgeschwindigkeit etwa die Hälfte oder noch weniger von der des Ammoniaks betrug. Wenn die Strömungsgeschwindigkeiten reguliert waren, konnten durch Öffnen von  $H_2$  und  $H_5$  die beiden Vorratskolben  $V_1$  und  $V_2$  mit der Apparatur verbunden werden, wobei jetzt natürlich das Ansteigen des Quecksilbers außerordentlich viel langsamer vor sich ging. Sobald das Brom, das sich im wesentlichen noch im unteren Teil von  $F$  befand, mit dem langsamen Stickstoffstrom bis zu  $B_3$  gelangt war, von wo aus es ja sehr schnell durch  $MF$  und  $U$  hindurchgesaugt wurde, bildete sich in  $U$  unterhalb der Grenzfläche zwischen Kältebad und Luft ein intensiv rubinroter Ring.

Jetzt mußte das Kältebad unter öfterem Umrühren stetig gehoben werden, so daß der Flüssigkeitsspiegel sich stets etwas über dem oberen Rand der roten Substanz befand. Nach etwa 10 Minuten war die gesamte Wand des der Mischfalle zugekehrten U-Rohrschenkels mit dem roten Punkt bedeckt und damit die Darstellung beendet. Sämtliche Hähne wurden nun geschlossen, wobei darauf zu achten war, daß die Zufuhr von Brom durch  $B_3$  zuerst abgeschnitten wurde.

Wenn nun  $H_7$  geöffnet und von  $H_4$  her Stickstoff eingelassen wurde, bis Atmosphärendruck herrschte, so konnte nach dem Schließen von  $H_7$  die Falle  $U$  zur Analyse oder anderen Verwendung abgenommen werden.

Für einen neuen Versuch brauchte nur wieder der Vorrat an Stickstoff und Ammoniak auf die beschriebene Weise ergänzt zu werden. Die Mischfalle  $MF$  konnte zur Reinigung von der Apparatur abgenommen werden. Mit Hilfe von  $H_6$  und  $H_3$  konnten, wenn nötig, die Rohrleitungen und Vorratskolben des Stickstoffs und Ammoniaks direkt evakuiert werden.

Die Mengen an Stickstoff, Brom und Ammoniak, die bei einem Versuch zur Anwendung kamen, sollen an folgendem Beispiel mitgeteilt werden: durch die Überdruckventile wurde der Druck, mit dem die Rohrleitungen und Vorratskolben gefüllt waren, auf 770 mm eingestellt. Nach Beendigung des Versuchs war eine Druckabnahme eingetreten von

3,2 mm bei Stickstoff

7,9 mm bei Ammoniak.

Da die mit den Gasen angefüllten Räume in beiden Fällen annähernd 11 Liter betrugen, ergibt sich

für Stickstoff ein Verbrauch von  $46 \text{ cm}^3$ ,

für Ammoniak ein Verbrauch von  $113 \text{ cm}^3$ .

Das vom Stickstoff mitgeführte Brom hatte bei der Versuchstemperatur von  $24-25^\circ$  eine Tension von 210 mm, es wurden also  $12,7 \text{ cm}^3$  Bromdampf mitgeführt. Alle Volumangaben sind nun noch auf Normalbedingungen zu reduzieren, so daß sich ergibt:

$105,0 \text{ cm}^3$  Ammoniak = 4,7 Millimole

$11,8 \text{ cm}^3$  Brom = 0,53 Millimole

( $42,8 \text{ cm}^3$  Stickstoff).

Das Mischungsverhältnis von Brom zu Ammoniak betrug demnach

$\text{Br}_2 : \text{NH}_3 = \text{rund } 1 : 9$ .



### V. Analyse der roten Substanz

Ehe eine eigentliche Analyse des roten Produktes vorgenommen werden konnte, galt es, in einem Vorversuch festzustellen, unter welchen Bedingungen sich die neue Substanz überhaupt handhaben ließ. Nachdem zunächst festgestellt worden war, daß die Einwirkung der Luft bei tiefer Temperatur ( $-95^{\circ}$ ) keine Veränderung hervorrief, wurde weiterhin gefunden, daß sich die Substanz bei  $-67^{\circ}$  schlagartig zersetzte, indem die rote Farbe nach Weiß wechselte. Zur qualitativen Ermittlung der Zersetzungsprodukte wurde das die Substanz enthaltende U-Rohr am einen Ende an ein Manometer angeschlossen, am anderen über ein zweites U-Rohr mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Die Anordnung ist wiedergegeben durch Abb. 3.

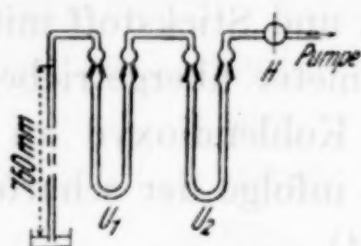


Abb. 3

Versuchsanordnung zur Erkennung der Zersetzungsprodukte der roten Substanz

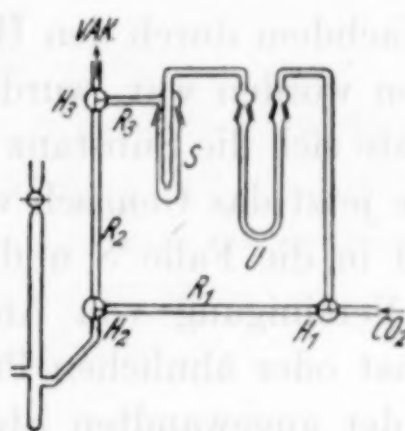


Abb. 4

Versuchsanordnung zur quantitativen Analyse des roten Produkts

Während die Substanz noch im U-Rohr  $U_1$  in einem Kältebad von  $-95^{\circ}$  stand, wurde von  $P$  her evakuiert und dann der Hahn  $H$  geschlossen. Wenn jetzt das Kältebad entfernt wurde, trat alsbald die Zersetzung ein, die von einem leichten Knacken begleitet war. Die Fallenwand war dann mit feinverstäubtem Pulver bedeckt. Das Manometer zeigte großen Druckanstieg. Das U-Rohr  $U_2$  wurde nun mit flüssiger Luft gekühlt und längere Zeit stehen gelassen. Nach einigen Stunden zeigte das Manometer die Anwesenheit eines mit flüssiger Luft nicht kondensierbaren Gases an, das nach der Natur der Ausgangsstoffe nur Stickstoff sein konnte. In  $U_2$  hatte sich ein weißes, als Ammoniak identifizierbares Kondensat gebildet. Das weiße Pulver erwies sich in der anschließenden Analyse als Ammonbromid.

Somit waren also als Zersetzungsprodukte der roten Substanz erkannt

Stickstoff, Ammonbromid und Ammoniak.

Zu ihrer quantitativen Ermittlung wurde die in Abb. 4 gezeichnete Apparatur benutzt. Das U-Rohr  $U$ , das die rote Substanz enthielt,

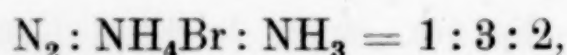
wurde verbunden mit einer Falle, die zur Absorption des gebildeten Ammoniaks mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt war, und einem Mikroazotometer, in das sich der gebildete Stickstoff mit Kohlendioxyd übertreiben ließ.

Es wurde folgendermaßen verfahren: nach dem Ansetzen des U-Rohrs an die beiden Schliffe wurden, während über  $H_1$ , die Rohrleitung  $R_1$  und  $H_2$  Kohlendioxyd aus einem luftfreien KIPP'schen Apparat in das Azotometer strömte, von  $H_3$  her die Leitungen  $R_2$ ,  $R_3$ , sowie  $S$  und  $U$  evakuiert, wobei  $S$  mit einer Kältemischung gekühlt wurde, so daß die Schwefelsäure praktisch keinen Dampfdruck hatte.

Nachdem durch den Hahn  $H_3$  die Verbindung zur Pumpe unterbrochen worden war, wurde das Kältebad unter  $U$  entfernt. Darauf zersetzte sich die Substanz alsbald. Nach Umstellung von  $H_1$  und  $H_2$  konnte jetzt das Gemisch von Ammoniak und Stickstoff mit Kohlendioxyd in die Falle  $S$  und in das Azotometer übergetrieben werden (eine Vereinigung von Ammoniak mit Kohlendioxyd zu Ammoncarbonat oder ähnlichen Produkten fand infolge der scharfen Trocknung der angewandten Stoffe nicht statt).

Das Ammonbromid in  $U$  wurde, da sich in mehreren Versuchen das Präparat als einheitlich erwiesen hatte, als Bromid nach VOLHARD bestimmt. Das in  $S$  als Ammonsulfat enthaltene Ammoniak wurde nach voraufgegangener Destillation azidimetrisch ermittelt.

Hierbei wurde das Verhältnis gefunden



wie es aus den willkürlich herausgegriffenen analytischen Beispielen hervorgeht.

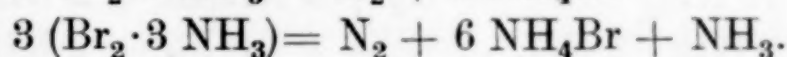
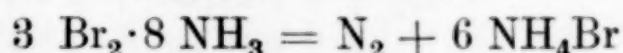
Die Zusammenstellung zeigt für jede Bestimmung in der ersten Zeile die gefundenen Analysenwerte, in der zweiten Zeile die daraus errechneten Millimolzahlen.

Stickstoff	$\text{NH}_4\text{Br}$ $\text{cm}^3$ $n/20$	$\text{NH}_3$ $\text{cm}^3$ $n/20$	$\text{N}_2 : \text{NH}_4\text{Br} : \text{NH}_3$
1. $1,44 \text{ cm}^3$ , $760 \text{ mm}$ , $25^\circ = 1,322 \text{ cm}^3$ 0,059	3,47 0,174	2,36 0,188	1 : 2,95 : 2,00
2. $2,44 \text{ cm}^3$ , $755 \text{ mm}$ , $22^\circ = 2,248 \text{ cm}^3$ 0,100	6,18 0,309	4,24 0,212	1 : 3,09 : 2,12
3. $2,38 \text{ cm}^3$ , $755 \text{ mm}$ , $21^\circ = 2,197 \text{ cm}^3$ 0,098	6,07 0,303	4,08 0,204	1 : 3,09 : 2,08

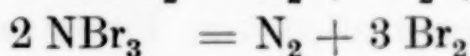
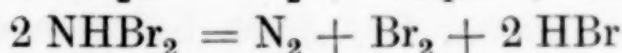
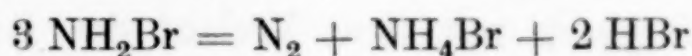


Aus der Kenntnis dieser Angaben galt es nun, auf die Formel des roten Produktes zu schließen.

Grundsätzlich konnte es sich zunächst um zwei verschiedene Arten von Verbindungen handeln. Einmal war die Bildung eines Bromammoniakats denkbar, zum andern konnte die rote Substanz ein Bromsubstitutionsprodukt des Ammoniaks oder das Ammoniakat einer solchen Verbindung sein. Das gefundene Verhältnis von  $N_2 : NH_4Br = 1 : 3$  beweist aber eindeutig, daß ein Ammoniakat des Broms nicht vorliegen kann, da in diesem Falle stets für 1  $N_2$  6  $NH_4Br$  gebildet werden müßten, wie aus folgenden zwei willkürlich herausgegriffenen Beispielen hervorgeht:



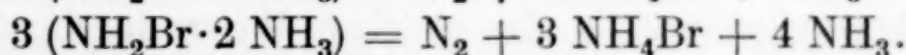
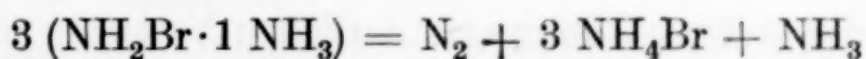
Aber auch die drei möglichen Bromsubstitutionsprodukte des Ammoniaks:  $NH_2Br$ ,  $NHBr_2$  und  $NBr_3$  können bei der Erörterung der Formel ausgeschaltet werden, denn die Zersetzungsgleichungen



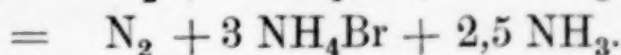
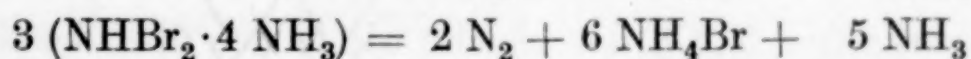
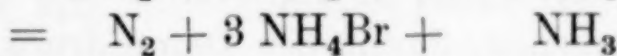
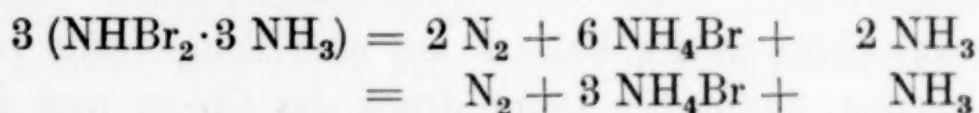
führen in allen drei Fällen zu anderen Zersetzungsprodukten als den gefundenen.

Somit muß also die rote Substanz ein Ammoniakat eines der vorgenannten Substitutionsprodukte sein. Um eine genaue Entscheidung treffen zu können, seien die Zersetzungsgleichungen der in Frage kommenden Ammoniakate hier angeführt:

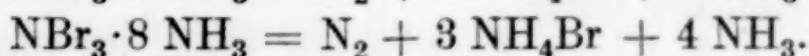
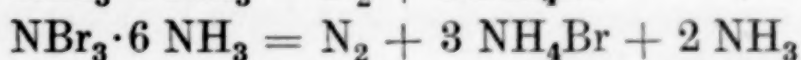
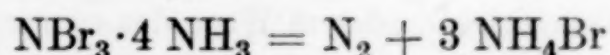
Ammoniakate des  $NH_2Br$ :



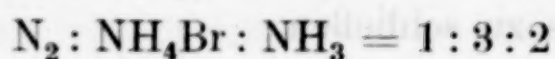
Ammoniakate des  $NHBr_2$ :



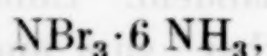
Ammoniakate des  $NBr_3$ :



Das gefundene Verhältnis:

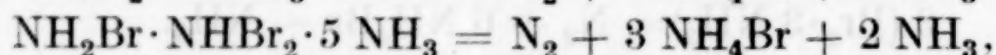


ist hiernach lediglich mit der Annahme eines



also eines Ammoniakats des Bromstickstoffs, in Einklang zu bringen.

Es besteht zwar die Möglichkeit, aus der Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte noch auf andere Formeln der ursprünglichen Substanz zu schließen, wie:



jedoch dürften diese Formeln ihres allzu gezwungenen Charakters wegen unwahrscheinlich sein<sup>1)</sup>.

Aus dem Vergleich mit dem Verlauf der Reaktion zwischen Ammoniak und den anderen Halogenen ließ sich ersehen, daß, wie RUFF<sup>2)</sup> fand, beim Zusammentreffen von Fluor mit Ammoniak im Überschuß unter weitgehend ähnlichen Bedingungen sich Stickstofftrifluorid  $\text{NF}_3$  bildet. Beim Jod liegen Untersuchungen zwischen Joddampf und Ammoniak im strömenden System zwar nicht vor, aber in großer Übereinstimmung mit den beim Brom gefundenen Tatsachen führt die Umsetzung jedesmal zu einem Ammoniakat des Jodstickstoffs. Lediglich für den Fall des Chlors, bei dem ein Monosubstitutionsprodukt  $\text{NH}_2\text{Cl}$  in Substanz bekannt ist, führt die Reaktion zu diesem Körper.

Die zu dieser Feststellung erforderlichen Versuche wurden in der gleichen Apparatur und in der gleichen Weise durchgeführt, wie in Abschnitt IV für Brom beschrieben. Zur Einhaltung der wichtigen Grundbedingung des Ammoniaküberschusses mußte als einzige Änderung das Chlor in der Falle *F* auf eine Temperatur von  $-60^\circ$  gebracht werden, damit der Dampfdruck des Chlors und damit das Mischungsverhältnis  $\text{N}_2/\text{Cl}_2$  das gleiche wie in den oben beschriebenen Versuchen mit Brom war.

<sup>1)</sup> Um einen weiteren Beweis für die Formel des roten Produkts zu erbringen, sind zur Zeit Versuche im Gange, auf anderem Wege den ammoniakfreien Grundkörper  $\text{NBr}_3$  zu synthetisieren, aus dem dann durch Reaktion mit  $\text{NH}_3$  die gleiche rote Substanz entstehen müßte.

<sup>2)</sup> O. RUFF u. E. HANKE, Z. anorg. allg. Chem. **197** (1931), 395.



## VI. Eigenschaften des Bromstickstoff-Ammoniakats

Im vorstehenden war die neue Substanz bereits beschrieben worden als in dünner Schicht intensiv rubinrot durchscheinend; bei größeren Mengen und im auffallenden Licht geht die Farbe mehr nach Purpurrot über.

Eine Befreiung von den 6 Ammoniakmolekülen war nicht möglich: wenn die Substanz im Kältebad langsam von  $-95^{\circ}$  auf höhere Temperatur gebracht wurde, so erfolgte bis unterhalb  $-67^{\circ}$  keinerlei Gasabgabe; bei  $-67^{\circ}$  zersetzte sie sich, wie bereits angeführt, schlagartig in Stickstoff, Ammonbromid und Ammoniak.

Zur Feststellung der Löslichkeitsverhältnisse kam von vornherein nur eine begrenzte Anzahl von Solventien in Frage, da, zur Vermeidung der Zersetzung, das Lösungsmittel bei Temperaturen unter  $-67^{\circ}$  noch flüssig sein mußte.

Es zeigte sich, daß das Bromstickstoff-Ammoniakat unlöslich ist in:

Schwefelkohlenstoff, Methylenchlorid, Toluol und Pentan, löslich dagegen in:

Methanol, Äthanol und Äther.

Das beste Lösungsvermögen hatte wasserfreies Ammoniak. Um eine Lösung darin herzustellen, wurde so verfahren, daß, nach Darstellung der Substanz, im oberen Teil des U-Rohrs durch Kühlung mit flüssiger Luft eine ausreichende Menge Ammoniak kondensiert wurde. Wurde jetzt, nach Abstellen der Ammoniakzufuhr, Stickstoff bis auf Atmosphärendruck eingelassen und die flüssige Luft durch ein Kältebad von  $-75^{\circ}$  (Ammoniak schmilzt bei  $-77,9^{\circ}$ ) ersetzt, so floß das sich verflüssigende Ammoniak an der Fallenwand herunter und löste dabei die Substanz. Besonders interessant war, festzustellen, daß nach anschließender Abdestillation des Ammoniaks im Hochvakuum bei  $-95^{\circ}$  das Bromstickstoffhexammin unverändert zurückgewonnen werden konnte, was durch anschließende Analyse festgestellt wurde.

Diese Maßnahme ließ sich bei Ätherlösungen nicht durchführen, da sich bei den Temperaturen, bei denen Äther im Hochvakuum destillierbar ist, das Bromstickstoffhexammin bereits zersetzte.

Die Lösungen in den drei genannten Lösungsmitteln waren farblos, ließen aber beim Eintauchen in flüssige Luft die rote Farbe wiederkehren. Gemeinsam war ihnen fernerhin die rasche Oxydation

von Kaliumjodidlösungen zu freiem Jod. An Hand dieser Reaktion konnten auch Aussagen über die Stabilität der Lösungen gemacht werden. Dabei erwiesen sich zunächst Methanol und Äthanol als ungeeignete Lösungsmittel, denn aus der Tatsache, daß derartige Lösungen nach wenigen Minuten ihre gesamte Oxydationswirkung verloren hatten, ließ sich auf eine Reaktion zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel schließen.

Bei auf  $-95^{\circ}$  gekühlten Ätherlösungen zeigte sich nach 24 Stunden noch annähernd gleiches Oxydationsvermögen, während bei  $0^{\circ}$  folgende Abnahme festgestellt wurde (durch Entnahme gleicher Mengen und Titration mit  $n/10$ -Natriumthiosulfatlösung nach vorheriger Zugabe von angesäuerter Kaliumjodidlösung):

sofort	5,4 cm <sup>3</sup>	$n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,
nach 1 Stunde	4,6 „	„ „
nach 3 Stunden	3,9 „	„ „

nach 12 Stunden war noch schwache Oxydationswirkung festzustellen.

## VII. Der Mechanismus der Reaktion zwischen Ammoniak und Brom

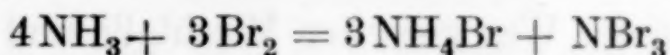
Mit der Suche nach der bestmöglichen Darstellungsbedingung der roten Substanz aus Ammoniak und Brom war zwangsläufig ein Eindringen in die Art der Reaktion zwischen diesen beiden Stoffen überhaupt verbunden. Die im Abschnitt II zusammengefaßten bisher bekannten Tatsachen über die Reaktion zwischen Ammoniak und Brom konnten daher noch durch einige Erkenntnisse erweitert werden.

Beim Zugeben von Brom zu wäßrigen Ammoniaklösungen bildet sich bekanntlich Ammonbromid und Stickstoff. Wurde jedoch das eine solche Mischung enthaltende Gefäß nach dem Zugeben des Broms sofort mit flüssiger Luft gekühlt, so ließ sich, erkennbar durch die Rotfärbung des Reaktionsgemisches, feststellen, daß Bromstickstoff als Zwischenprodukt der Reaktion zwischen Ammoniak und Brom auftritt.

Wenn Ammoniak und mit Brom beladener Stickstoff in einer Apparatur wie der in Abb. 2 wiedergegebenen bei normalen Drucken (also ohne Anwendung der Hochvakuumpumpe) in der Mischfalle zusammenkamen, und dann die auf  $-95^{\circ}$  gekühlte Falle *U* passierten, so wurde darin keine Spur der roten Substanz gefunden, während sich in der Mischfalle große Mengen Ammonbromid gebildet hatten. Offenbar war also raschestes Wegführen der Substanz aus dem Reaktionsraum notwendig, da anderenfalls die Komponenten genügend Zeit zur quantitativen Bildung von Ammonbromid und Stickstoff hatten.

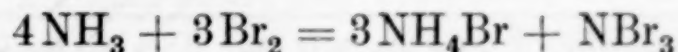


Für die Auswertung dieser Erkenntnis ergaben sich zwei Möglichkeiten: entweder sind im Gasraum Brom und Ammoniak nebeneinander beständig und reagieren erst am gekühlten Ort miteinander unter Bildung von Ammonbromid und Bromstickstoff, oder aber es bildet sich bereits beim Vermischen von Ammoniak und Brom in der Mischfalle Bromstickstoff (neben der entsprechenden Menge Ammonbromid), der dann in der gekühlten Falle als Ammoniakat zur Abscheidung kommt. Die Entscheidung zugunsten der zuletzt genannten Möglichkeit ließ sich auf experimenteller Grundlage treffen: nach der Bildungsgleichung des Bromstickstoffs



müssen für 1 Mol  $\text{NBr}_3$  stets 3 Mole Ammonbromid gebildet werden. Bestünde die erste Annahme, nämlich, daß sich die Substanz aus dem Gasgemisch erst an der gekühlten Fallenwand bildet, zu Recht, so müßte in der Falle *U* neben der roten Substanz stets die entsprechende Menge Ammonbromid gebildet werden, d. h. beim Lösen der Substanz in Äther müßte dies in Äther unlösliche Ammonbromid zurückbleiben. Derartiges wurde jedoch niemals beobachtet, und es kann daher als erwiesen gelten, daß sich bei der Vereinigung von Brom und Ammoniak in der Mischfalle bereits der im Gasraum hinlänglich stabile Bromstickstoff gebildet hat.

Zum gleichen Ergebnis führten Versuche über den Einfluß der Temperatur auf das Entstehen des Bromstickstoffs. Zu diesem Zweck wurde die Reaktion bei Temperaturen der Mischfalle von  $-20^\circ$  bis  $+300^\circ$  beobachtet: wie es bei der Bildung dieser stark endothermen Verbindung zu erwarten war, fand sich bei tiefen Temperaturen fast ausschließlich Ammonbromid in der Mischfalle und nur sehr wenig Bromstickstoff im U-Rohr. Dieser Überschuß an Ammonbromid blieb erst aus bei Temperaturen von etwa  $+100^\circ$  an. Darüber liegende Temperaturen veränderten das Bild nicht, nur daß naturgemäß bei etwa  $300^\circ$  das gebildete Ammonbromid sich nicht in der Mischfalle, sondern erst an den kühlen Stellen außerhalb des Ofens absetzte. Folgende Versuche mögen dies veranschaulichen: während bei quantitativer Bildung von Bromstickstoff nach der Gleichung



für jedes als  $\text{NBr}_3$  gebundene Bromatom auch ein Bromatom als Ammonbromid hätte gebildet werden müssen, d. h., das Verhältnis von Br als  $\text{NH}_4\text{Br}$  zu Br als  $\text{NBr}_3 = 1:1$  hätte sein sollen, war es bei Temperaturen der Mischfalle von

$t^{\circ}$	Br als $\text{NH}_4\text{Br}$ : Br als $\text{NBr}_3$	
$-20^{\circ}$	4,5	: 1
$0^{\circ}$	2,8	: 1
$+80^{\circ}$	1,1	: 1
$+100^{\circ}$	1,0	: 1
$+300^{\circ}$	1,0	: 1

Für die Darstellung ergab sich demnach als günstigste Temperatur die Erwärmung auf  $100^{\circ}$ .

Als letztes galt es noch, Feststellungen über die Stabilität der Substanz im Gasraum zu treffen.

Hierzu wurde der Weg zwischen Mischfalle und Ausfrierfalle, der bei normalen Versuchen etwa 10 cm betrug, auf 9 m verlängert. Davon waren 3 m in Form einer Spirale ausgebildet, so daß dieser Teil bequem in einem Kühlbad gekühlt oder in einem elektrischen Ofen erhitzt werden konnte. Wurde nunmehr ein Versuch in der beschriebenen Weise durchgeführt, so zeigte sich, etwa 1 m hinter der Mischfalle beginnend, ein weißer Beschlag von Ammonbromid, während die Strecke unmittelbar hinter der Mischfalle davon frei blieb. Im U-Rohr schied sich entsprechend weniger Substanz ab. Nach Verlassen der Mischfalle begann also schon  $\text{NBr}_3$  zu zerfallen in Stickstoff und Brom, das dann mit dem in großem Überschuß vorhandenen Ammoniak sofort zu Ammonbromid und Stickstoff weiter reagieren konnte. Wurde allerdings das Zwischenstück auf etwa  $100\text{--}200^{\circ}$  erwärmt, so mußten sich nach den bei der Darstellung des  $\text{NBr}_3$  gewonnenen Erkenntnissen Ammoniak und Brom unter Bildung von  $\text{NBr}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  umsetzen, so daß der Zerfall zum entsprechenden Teil wieder ausgeglichen wurde. Dies zeigte sich in der Tat durch die im Vergleich zu dem ohne Erwärmen durchgeführten Versuch erhöhte Menge an roter Substanz.

Umgekehrt wurde bei Kühlung des Zwischenstücks die  $\text{NBr}_3$ -Bildung weitgehend unterdrückt, so daß schon unterhalb  $0^{\circ}$  kaum mehr rotes Produkt entstand, bis schließlich bei  $-60^{\circ}$  die Reaktion quantitativ unter Bildung von Ammonbromid und Stickstoff verlief.

Die Zahlenverhältnisse waren hier folgende:

Temperatur des Zwischenstücks	Br als $\text{NH}_4\text{Br}$ : Br als $\text{NBr}_3$ im Zwischenstück : in der Ausfrierfalle	
$0^{\circ}$	0,3	: 1
$-20^{\circ}$	13,8	: 1
$-40^{\circ}$	34,5	: 1
$-60^{\circ}$	keine Bildung von $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	



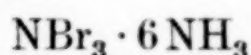
Herrn Prof. Dr. R. SCHWARZ sage ich für das fördernde Interesse, das er der Arbeit jederzeit entgegengebracht hat, herzlichen Dank.

Der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen — Höllriegelskreuth — gilt mein Dank für kostenlose Überlassung der notwendigen Mengen besonders nachgereinigten Stickstoffs; der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Königsberger Hochschulkreis danke ich auch an dieser Stelle für die Gewährung von Forschungsmitteln.

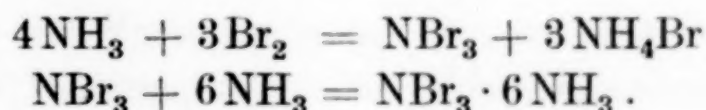
### Zusammenfassung

Bei der Suche nach dem in der Reihe der Stickstoffhalogenide noch fehlenden  $\text{NBr}_3$  wurde dessen Darstellung versucht durch Einwirkung der Glimmentladung auf Stickstoff und Brom. Trotz vielfacher Variationen der Bedingungen war keine Vereinigung der beiden Stoffe zu erzielen.

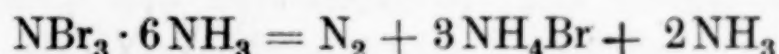
Beim Zusammenkommen von Ammoniak und Brom in der Glimmentladung entstand bei entsprechender Kühlung ein intensiv roter Körper, der weiterhin auch aus den genannten Komponenten ohne Glimmentladung erhalten werden konnte. Ihm kommt die Formel



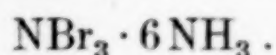
zu. Seine Entstehung läßt sich nach folgenden Gleichungen beschreiben:



Dieses Hexamminstickstofftribromid stellt eine intensiv rubin- bis purpurrote Substanz dar, die bei  $-67^\circ$  schlagartig in Stickstoff, Ammonbromid und Ammoniak zerfällt und in Äther und flüssigem Ammoniak unter Bildung farbloser Lösungen löslich ist. Der Beweis für die Zusammensetzung wurde erbracht durch Analyse der Zersetzungsprodukte, die sich entsprechend der Gleichung

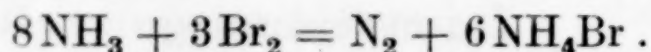


gebildet haben. Die Art sowie das Verhältnis der Zersetzungsprodukte schließen aus, daß es sich bei der neuen Verbindung um ein Ammoniakat des Broms, ferner um Monobromamin  $\text{NH}_2\text{Br}$ , Dibromamin  $\text{NBr}_2$  oder Bromstickstoff  $\text{NBr}_3$  handeln kann. Sie ist hingegen bestens vereinbar mit der Annahme des



Die günstigsten Darstellungsbedingungen sind dann gegeben, wenn mit Bromdampf beladener Stickstoff und Ammoniak im Überschuß getrennt einer auf 100° erhitzten Mischfalle zugeführt werden, wo sich das gemäß obiger Gleichung entstehende Ammonbromid absetzt, während in der anschließenden auf – 95° gekühlten Falle das rote Produkt frei von allen Verunreinigungen zur Abscheidung kommt.

Bei Temperaturen unterhalb + 80° reagieren Ammoniak und Brom vorwiegend unter Bildung von Ammonbromid und Stickstoff entsprechend der Gleichung



Bei mittleren Temperaturen zwischen 100—200° liegt der günstigste Bereich zur Darstellung des Bromstickstoffs.

Im Gasraum ist Bromstickstoff nur sehr kurze Zeit beständig.

**Königsberg (Pr.),** *Chemisches Institut der Universität.*

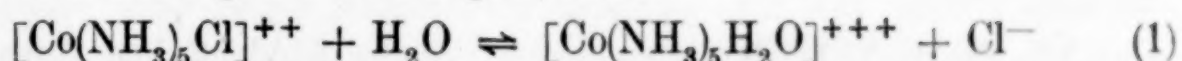
Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1941.



## Über die gegenseitige Umwandlung der Chloro- und Aquopentamminkobalt (III)-chloride in schwach salzsauren, wäßrigen Lösungen

VON BIRGER ADELL

Die Einstellung des Gleichgewichtes



scheint bisher nur mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen untersucht worden zu sein<sup>1,2)</sup>. Diese Arbeitsmethode hat aber u. a. den Nachteil, daß sie es nur erlaubt, der fraglichen Einstellung von der Purpureoseite her zu folgen. SANDVED<sup>2)</sup> fand z. B., daß, wenn man von dem Roseosalz ausgeht, brauchbare Resultate nicht erreicht werden können, da die Kobaltamine an den Oberflächen der Elektroden katalytisch zerstört werden<sup>3)</sup>.

Im folgenden wird über einige Versuche berichtet, die dahin zielten, der Umwandlung von Purpureochlorid in Roseochlorid und umgekehrt in schwach salzsaurer wäßriger Lösung durch Messungen der Extinktion der Versuchslösung für monochromatisches Licht einerseits, durch Bestimmungen der Chloridionenkonzentration derselben andererseits zu folgen. Die Extinktionsmessungen wurden lichtelektrisch mit Anwendung zweier gleichen Sperrschichtselenzellen durchgeführt, die Chloridionenkonzentration im allgemeinen maßanalytisch bestimmt. Nur in einer Versuchsreihe wurde sie auf elektrometrischem Wege gemessen.

Unter diesen drei Methoden zeigte sich die extinktiometrische als die bequemste und zuverlässigste. Die beiden anderen wurden hauptsächlich als Vergleichsmethoden verwendet.

Die benutzten Versuchslösungen hatten folgende Zusammensetzungen:

<sup>1)</sup> A. B. LAMB u. J. W. MARDEN, J. Amer. chem. Soc. **33** (1911), 1877.

<sup>2)</sup> K. SANDVED, Tidskr. Kjemi og Bergvesen **15** (1935), 21.

<sup>3)</sup> Vgl. auch J. N. BRÖNSTED u. R. LIVINGSTON, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 435.

0,00500 mol. Purpureo- oder Roseochlorid + 0,000100 mol. HCl (2a)  
bzw.

0,00500 mol. Purpureo- oder Roseochlorid + 0,00100 mol. HCl (2b)  
oder

0,01000 mol. Purpureo- oder Roseochlorid + 0,000100 mol. HCl (2c);

Die Versuchstemperatur betrug 25° C.

### 1. Die extinktiometrische Methode

Der bei den optischen Messungen verwendete lichtelektrische Apparat war von Professor BODFORSS gebaut und ist von ihm früher eingehend beschrieben worden<sup>1)</sup>. Hier sollen nur einige Einzelheiten kurz erwähnt werden.

Die Sperrschichtselenzellen waren von der Süddeutschen Apparatefabrik bezogen. Die Projektionsküvette aus Duranglas war in einem Behälter angebracht, zwischen dessen Wände Wasser aus einem Thermostaten der Temperatur  $25^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$  C gepumpt wurde. Da die Temperatur des Arbeitszimmers auf elektrischem Wege immer auf  $25^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$  C gehalten war, konnte die Abkühlung des Thermostatenwassers beim Pumpen ganz vernachlässigt werden. Wie BODFORSS und LEDEN habe ich durchgehend mit monochromatischem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 546 \mu\mu$  gearbeitet und für die Monochromatisierung Didymglasfilter benutzt.

Die Versuchslösungen wurden vor jeder Messung schnell filtriert. Zwischen den Messungen wurden sie in Flaschen aus schwarzem oder dunkelbraunem Glas in dem erwähnten Thermostaten, der in dem ganz dunklen Arbeitszimmer stand, aufbewahrt.

Die Messungen wurden nun in der Weise ausgeführt, daß in den einen Strahlenweg die mit Wasser gefüllte Küvette eingeführt und die Walzenbrücke auf Null gebracht wurde. Während die Blende des einen Strahlenweges stark geöffnet in einer bestimmten Lage verblieb, wurde die Öffnung der anderen Blende so verändert, daß kein Strom durch das Galvanometer ging. Dann wurde die Küvette entleert, mit der Versuchslösung ausgespült, mit dieser Lösung gefüllt und schließlich auf ihren früheren Platz in der Apparatur gebracht. Mit unveränderten Blenden wurde der Schleifkontakt der Brücke dann verschoben, bis das Galvanometer sich wieder stromlos zeigte.

Wird die Transparenz der Versuchslösung mit  $T$  bezeichnet und befindet sich der Schleifkontakt  $a$  Skalenteile von dem Aus-

<sup>1)</sup> S. BODFORSS, Svensk Kem. Tidskr. 47 (1935), 41; vgl. auch S. BODFORSS u. I. LEDEN, Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937), 239.



gangspunkte, so hat man, da die ganze Brücke 1000 Skalenteile umfaßt,

$$T = 1 - \frac{a}{1000}. \quad (3)$$

Wenn für die Versuchslösung das BEER'sche Gesetz gilt, so hat man, wenn die Extinktion mit  $E$ , der molekulare Extinktionskoeffizient mit  $\alpha$ , die Konzentration des gelösten Stoffes mit  $c$  und die lichtabsorbierende Schichtdicke der Lösung mit  $d$  bezeichnet werden, folgenden Zusammenhang:

$$E = -\log T = -\log \left( 1 - \frac{a}{1000} \right) = \alpha c d. \quad (4)$$

Im folgenden werden Größen, die sich auf eine reine Purpureochloridlösung, eine reine Roseochloridlösung und auf eine Versuchslösung beziehen, in der eines dieser Salze sich teilweise in das andere umgewandelt hat, durch die Indizes  $P$ ,  $R$  und  $V$  voneinander unterschieden.

Die Extinktion einer salzsauren,  $c$ -molaren Purpureochloridlösung bei der Schichtdicke  $d$  cm sei mit  $E_P$  und die Extinktion einer gleichmolaren Roseochloridlösung bei derselben Schichtdicke und mit demselben Salzsäuregehalt mit  $E_R$  bezeichnet. Weiter sei die Extinktion einer Lösung, die  $c x_P$  Mole Purpureo- und  $c(1 - x_P)$  Mole Roseochlorid pro Liter und dieselbe Salzsäuremenge wie oben enthält,  $E_V$  geschrieben.

Dann hat man nach Gleichung (4):

$$E_V = x_P \cdot E_P + (1 - x_P) \cdot E_R \quad (5)$$

oder

$$-\log \left( 1 - \frac{a_V}{1000} \right) = -x_P \cdot \log \left( 1 - \frac{a_P}{1000} \right) - (1 - x_P) \cdot \log \left( 1 - \frac{a_R}{1000} \right). \quad (6)$$

Aus den direkt bestimmbar Brückenablesungen  $a_V$ ,  $a_P$  und  $a_R$  für die Versuchslösung und die reinen, gleichmolaren Purpureo- und Roseochloridlösungen kann man also den Molenbruchteil  $x_P$  berechnen.

Die Anwendbarkeit des BEER'schen Gesetzes bei den hier untersuchten Kobaltamminlösungen geht aus folgenden Versuchsergebnissen hervor. Eine 0,01000 molare und eine 0,00500 molare Purpureochloridlösung, welche beide 0,000100 molar in bezug auf Salzsäure waren, gaben in derselben Küvette die Skalenablesungen  $a_P$  gleich 957,5 bzw. 794,4. Nach Gleichung (4) erhält man daraus für  $a_P \cdot d$  die Werte 137,2 bzw. 137,4. Die entsprechenden Roseochloridlösungen gaben  $a_R$  gleich 782,9 bzw. 536,6 und also  $a_R \cdot d$  gleich 66,3 bzw. 66,8.

Auf die Gültigkeit des obenerwähnten Gesetzes kann man übrigens auch aus der Übereinstimmung der in Tabelle 20 (S. 323) verzeichneten, extinktiometrisch und maßanalytisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten schließen.

Die gemessenen Extinktionswerte sind auf etwa 0,5% reproduzierbar, was einen mittleren Fehler von  $x_P$  von rund 0,008 Einheiten bedingt.

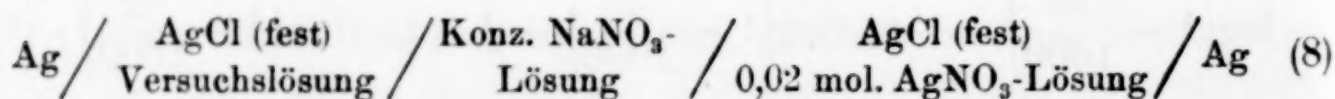
## II. Die maßanalytische Methode

Eine Lösung von der ursprünglichen Zusammensetzung  $c$  mol. Purpureochlorid +  $c'$  mol. HCl, in der das Purpureochlorid nach der Gleichung (1) zum Molenbruchteil  $1 - x_P$  in Roseochlorid übergegangen ist, hat folgende Chloridionenkonzentration:

$$[\text{Cl}^-] = c(3 - x_P) + c'. \quad (7)$$

Dieselbe Chloridionenkonzentration muß natürlich in einer Lösung vorhanden sein, die im Anfang die Zusammensetzung  $c$  mol. Roseochlorid +  $c'$  mol. HCl hatte und in welcher das Roseochlorid zum Molenbruchteil  $x_P$  in Purpureochlorid verwandelt ist.  $x_P$  läßt sich somit aus der Chloridionenkonzentration der Lösung ermitteln. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Salze vollständig in Komplexionen und Chloridionen gespalten sind.

Praktisch wurde die Bestimmung der Chloridionenkonzentration so ausgeführt, daß 10 oder 20 cm<sup>3</sup> der Versuchslösung zu einer mit Eis gekühlten, berechneten Menge einer 0,02 mol. Silbernitratlösung gesetzt wurde. Diese Menge war etwa 1 cm<sup>3</sup> kleiner als das hinsichtlich der Chloridionen der Probe zur Äquivalenz erforderliche Volumen der Silbernitratlösung. Unter fortwährender Kühlung wurden dann noch etwa 2 cm<sup>3</sup> dieser Lösung der Probe zutropft und der Äquivalenzpunkt in üblicher Weise durch Messung der EMK der Kette



bestimmt. Für diese Versuche wurden zwei nach BROWN<sup>1)</sup> hergestellte Silber-Silberchloridelektroden verwendet.

Die Chloridionenkonzentration kann in dieser Weise mit einem relativen mittleren Fehler von etwa 0,2% ermittelt werden. Geht man weiter davon aus, daß die Komplexsalzkonzentration  $c$  auf 0,1% und die kleine Salzsäurekonzentration  $c'$  auf 0,5% genau ist, so wird für die hier in Frage kommenden Lösungen mit  $c$  gleich 0,005 nach Gleichung (7) ein mittlerer Fehler von  $x_P$  gleich oder etwas kleiner als 0,007 berechnet.

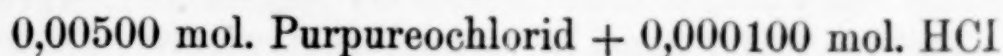
<sup>1)</sup> A. S. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934), 646.



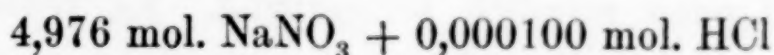
Die maßanalytische Methode sollte nach dieser Überschlagsrechnung der extinktiometrischen also wenigstens ebenbürtig sein. Die letztere ist jedoch vorzuziehen. Denn einmal ist die maßanalytische Bestimmung viel umständlicher, zum andern muß bei ihr für eine sehr gute Kühlung gesorgt werden, damit während der Titration keine Änderung im Verhältnis der Purpureo- zur Roseoionenkonzentration auftritt.

### III. Die elektrometrische Methode

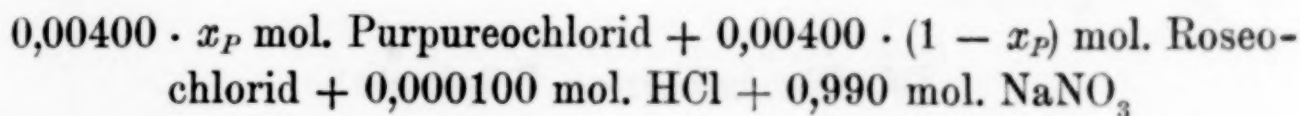
Ohne Gefahr einer solchen Verschiebung kann man die Chloridionenkonzentration der Versuchslösung elektrometrisch bestimmen. Diese Methode wurde nur zur Untersuchung einer Lösung von der ursprünglichen Zusammensetzung



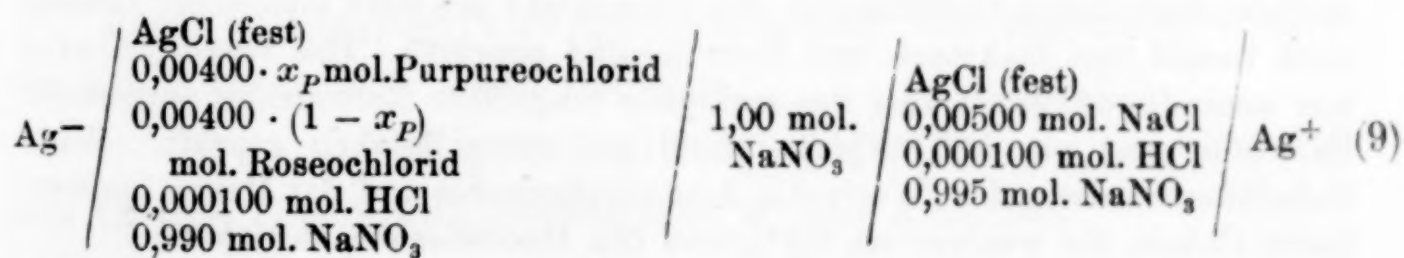
benutzt. Aus dieser Lösung wurden Proben von 20,13 cm<sup>3</sup> Volumen in angemessenen Zeitintervallen genommen und mit 5,00 cm<sup>3</sup> einer Lösung der Zusammensetzung



versetzt. Beide hatten die Temperatur 25° C. Das resultierende Gemisch von



wurde unmittelbar zur Messung der elektromotorischen Kraft folgender Kette bei 25° C verwendet:



Hier wurden Silber-Silberchloridelektroden von derselben Art wie die oben bei der maßanalytischen Methode erwähnten benutzt. Die Ionenstärke der Lösung in dem linken Halbelement wächst mit zunehmendem  $x_P$  von 1,00 bis 1,01, während sie in dem rechten 1,00 ist. Dann können die Ionenaktivitätskoeffizienten auf beiden Seiten mit guter Annäherung als gleich betrachtet werden. Die Chloridionenkonzentration  $[\text{Cl}^-]'$  in der Lösung des linken Halbelementes kann somit aus der für Flüssigkeitspotentiale korrigierten elektromotorischen Kraft  $E_{\text{korr.}}$  nach der Gleichung

$$E_{\text{kor.}} = 0,0591 \cdot \log \frac{[\text{Cl}^-]'}{0,00510} \quad (10)$$

ermittelt werden. Dies ergibt für die gesuchte Chloridionenkonzentration  $[\text{Cl}^-]$  der nitratfreien Versuchslösung den Wert

$$[\text{Cl}^-] = 0,000100 + \frac{25,13}{20,13} \cdot ([\text{Cl}^-]' - 0,000100). \quad (11)$$

Die direkt gemessene, unkorrigierte elektromotorische Kraft konnte auf 0,2 mV reproduziert werden. Nach den Gleichungen (7), (10) und (11) berechnet man daraus einen mittleren Fehler von  $x_P$  von rund 0,022 Einheiten. Dazu kommt noch das Unsicherheitsmoment, das die Berechnung der beiden Flüssigkeitspotentiale mit sich bringt.

Diese wurden nach HENDERSON's<sup>1)</sup> Formel ermittelt. Für das linke Halbelement beträgt das Flüssigkeitspotential 0,1 mV und ist von  $x_P$  praktisch unabhängig. Für das rechte kann es vernachlässigt werden. Es muß zu der gemessenen elektromotorischen Kraft der Kette  $E_{\text{gem.}}$  addiert werden.

Mit Rücksicht auf die Messungsgenauigkeit ist die elektrometrische Methode also den beiden vorigen stark unterlegen. Ihre Anwendung ist auch ziemlich zeitraubend. Es schien jedoch von Interesse zu sein, ihre Brauchbarkeit wenigstens in einem Falle zu prüfen und die Resultate mit denjenigen der beiden anderen Methoden zu vergleichen.

#### IV. Die benutzten Präparate

Das Purpureochlorid war nach SÖRENSEN<sup>2)</sup> hergestellt und nach GARRICK<sup>3)</sup> gereinigt. Es wurde teils auf die Menge ionisierbaren Chlors durch elektrometrische Titrierung mit 0,1 mol. Silbernitratlösung, teils auf seinen Ammoniakgehalt durch Abdestillation des Ammoniaks aus stark alkalischer Lösung nach Zusatz von Zinkstaub und Natriumsulfid geprüft<sup>4)</sup>. Das Roseochlorid war nach JÖRGENSEN<sup>5)</sup> über das mehrmals umgefällte Roseooxalat dargestellt. Es wurde ganz wie das Purpureochlorid auf seine Reinheit geprüft. Beide Kobaltamminsalze gaben Werte des Ammoniakgehaltes und der Menge ionisierbaren Chlors, die weniger als 0,2% von den theoretischen abwichen.

Natriumchlorid, Natriumnitrat und Silbernitrat waren Kahlbaumpräparate „pro analysi“. Das Natriumnitrat wurde zum Entfernen geringer Spuren an Halogenid aus einem an Alkohol etwa 75 volumprozentigen Wasser-Alkoholgemisch umkristallisiert.

<sup>1)</sup> Vgl. N. BJERRUM u. A. UNMACK, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-Fys. Medd. **IX**, 1 (1939), 39.

<sup>2)</sup> S. P. L. SÖRENSEN, Z. anorg. Chem. **5** (1894), 369.

<sup>3)</sup> F. J. GARRICK, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 27.

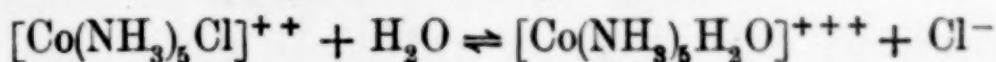
<sup>4)</sup> Vgl. H. BAGGESGAARD-RASMUSSEN u. J. C. JESPERSEN, Organisk-kemiske Analysemetoder. København 1938.

<sup>5)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. **17** (1898), 460.



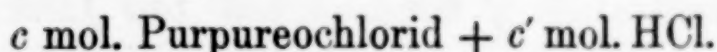
## V. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Bei der Einstellung des Gleichgewichtes



wirken sich zwei Reaktionen entgegen. Die Geschwindigkeitskonstante von links nach rechts, der Aquotisierung, sei mit  $k_n'$  und die der entgegengesetzten Reaktion, die man wohl Acidisierung nennen kann, mit  $k_n''$  bezeichnet.

Als Ausgangspunkte zur Untersuchung der Aquotisierungsreaktion dienten Lösungen der allgemeinen Zusammensetzung



Die Konzentration der gebildeten Roseoionen sei  $t$  Zeiteinheiten vom Beginn der Reaktion  $z$  Grammionen pro Liter. Dann ist die Konzentration der unveränderten Purpureoionen  $c - z$  und die der Chloridionen  $2c + c' + z$  Grammionen pro Liter. Der Kürze wegen sei  $2c + c'$  gleich  $C$  gesetzt.

Sieht man vorläufig von der Änderung der Ionenstärke der Lösung während der Reaktion ab, so ist für die Geschwindigkeit  $dz/dt$  der Aquotisierung folgender Ausdruck zu erwarten:

$$\frac{dz}{dt} = k_n' \cdot (c - z) - k_n'' \cdot z \cdot (C + z) \quad (12)$$

oder

$$\frac{dz}{dt} = k_n' \cdot (c - z) - k_n'' \cdot (Cz + z^2). \quad (12a)$$

Beim Gleichgewicht wird  $dz/dt$  gleich Null. Der zugehörige  $z$ -Wert sei mit  $\zeta$  bezeichnet. Man hat also

$$0 = k_n' \cdot (c - \zeta) - k_n'' \cdot (C\zeta + \zeta^2), \quad (13)$$

was für die Gleichgewichtskonstante  $K$  den Ausdruck

$$K = \frac{k'}{k''} = \frac{\zeta \cdot (C + \zeta)}{c - \zeta} \quad (14)$$

gibt. Nach Subtraktion der beiden Gleichungen (12a) und (13) erhält man

$$\frac{dz}{dt} = k_n' \cdot (\zeta - z) \left[ 1 + \frac{k_n''}{k_n'} (C + \zeta + z) \right], \quad (15)$$

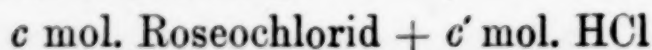
was man mit Hilfe von (14) leicht umformen kann:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k_n'}{K} \cdot (\zeta - z) \cdot \left( z + \frac{cK}{\zeta} \right). \quad (16)$$

Integration dieser Gleichung unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei  $t = 0$   $z$  ebenfalls Null ist, gibt

$$k_n' = \frac{1}{t} \cdot \frac{K}{\frac{cK}{\zeta} + \zeta} \cdot \ln \frac{\zeta \cdot \left(z + \frac{cK}{\zeta}\right)}{(\zeta - z) \cdot \frac{cK}{\zeta}}. \quad (17)$$

Zur Untersuchung der Acidisierungsreaktion ging ich von Lösungen der Zusammensetzung



aus.  $t$  Zeiteinheiten vom Anfang des Umsatzes seien Purpureochloridionen der Konzentration  $y$  Grammionen pro Liter gebildet. Die Konzentrationen der Roseo- und Chloridionen in der Versuchslösung sind dann  $c - y$  bzw.  $3c + c' - y$  Grammionen pro Liter.  $3c + c'$  sei kurz gleich  $C'$  gesetzt. Man hat dann

$$\frac{dy}{dt} = k_n'' \cdot (c - y) \cdot (C' - y) - k_n' \cdot y, \quad (18)$$

oder

$$\frac{dy}{dt} = k_n'' \cdot [cC' - y \cdot (c + C') + y^2] - k_n' \cdot y. \quad (18a)$$

Beim Gleichgewicht gehe  $y$  in  $\eta$  über, und es gilt

$$0 = k_n'' \cdot [cC' - \eta(c + C') + \eta^2] - k_n' \cdot \eta. \quad (19)$$

Nach Subtraktion der Gleichungen (18a) und (19) und Einführung der Beziehung

$$K = \frac{k_n'}{k_n''} = \frac{cC' - \eta \cdot (c + C') + \eta^2}{\eta}, \quad (20)$$

erhält man

$$\frac{dy}{dt} = k_n'' \cdot (\eta - y) \cdot \left(\frac{cC'}{\eta} - y\right) \quad (21)$$

und durch Integration unter Berücksichtigung der Bedingung, daß für  $t$  gleich Null  $y$  ebenfalls Null sein soll, für  $k_n''$  den Ausdruck

$$k_n'' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{\frac{cC'}{\eta} - \eta} \cdot \ln \frac{\eta \cdot \left[\frac{cC'}{\eta} - y\right]}{\frac{cC'}{\eta}(\eta - y)}. \quad (22)$$

Um die Geschwindigkeitskonstanten nach den Gleichungen (17) und (22) berechnen zu können, muß man die Gleichgewichtslage, d. h.  $\zeta$  oder  $\eta$  kennen. Für zusammengehörige Purpureo- und Roseochloridlösungen mit denselben  $c$ - und  $c'$ -Werten hat man natürlich

$$c - \zeta = \eta = c \cdot \xi_P, \quad (23)$$



wo  $\xi_P$  den Molenbruchteil an Purpureoionen beim Gleichgewicht bedeutet.

$\xi_P$  wurde im allgemeinen sowohl maßanalytisch wie extinktiometrisch von beiden Seiten her bestimmt. Die erhaltenen Gleichgewichtsdaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1  
Gleichgewichtsdaten der untersuchten Lösungen

		Purpureoseite				Roseoseite					
		Maßanalyt.		Extinkt.		Maßanalyt.		Extinkt.		$\xi_P$	$K$
$c$	$c'$	$[Cl^-]$	$\xi_P$	$a_V$	$\xi_P$	$[Cl^-]$	$\xi_P$	$a_V$	$\xi_P$	Mittel	
0,005	0,0001	0,01456	0,108	575,6	0,108	0,01453	0,114	573,5	0,102	0,108	0,120
0,005	0,001	0,01555	0,090	572,0	0,086	0,01561	0,078	572,0	0,086	0,085	0,168
0,01	0,0001	0,02897	0,113	819,1	0,112	0,02899	0,111	820,9	0,118	0,113	0,227

Jeder Wert der Chloridionenkonzentrationen  $[Cl^-]$  und der Brückenablesungen  $a_V$  ist der Mittelwert von zwei oder mehr Bestimmungen. Der Einfluß der Versuchsfehler auf die errechneten Werte der Gleichgewichtskonstanten wird unten besprochen werden.

Unter Benutzung der Tabelle 1 lassen sich nun  $\zeta$  und  $\eta$  nach Gleichung (23) ermitteln. Wenn man außerdem  $y$  durch  $c \cdot x_P$  und  $z$  durch  $c \cdot (1 - x_P)$  ersetzt und dekadische statt natürlicher Logarithmen einführt, so geben die Gleichungen (17) und (22) schließlich folgende Ausdrücke der Geschwindigkeitskonstanten  $k'$  und  $k''$ ;

A. Für  $c = 0,005$  und  $c' = 0,0001$

$$k' = \frac{1}{t} \cdot 0,8634 \cdot \left[ 0,51958 - 2 + \log \frac{27,964 - x_P}{x_P - 0,108} \right], \quad (24)$$

$$k'' = \frac{1}{t} \cdot 7,1522 \cdot \left[ 0,58682 - 3 + \log \frac{27,964 - x_P}{0,108 - x_P} \right]. \quad (25)$$

B. Für  $c = 0,005$  und  $c' = 0,001$

$$k' = \frac{1}{t} \cdot 0,8927 \cdot \left[ 0,39738 - 2 + \log \frac{37,646 - x_P}{x_P - 0,085} \right], \quad (26)$$

$$k'' = \frac{1}{t} \cdot 5,3245 \cdot \left[ 0,35369 - 3 + \log \frac{37,646 - x_P}{0,085 - x_P} \right]. \quad (27)$$

C. Für  $c = 0,01$  und  $c' = 0,0001$

$$k' = \frac{1}{t} \cdot 0,85734 \cdot \left[ 0,53905 - 2 + \log \frac{26,637 - x_P}{x_P - 0,113} \right], \quad (28)$$

$$k'' = \frac{1}{t} \cdot 3,7702 \cdot \left[ 0,62760 - 3 + \log \frac{26,637 - x_P}{0,113 - x_P} \right]. \quad (29)$$

## VI. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten.

Die mit Hilfe der Gleichungen (24)—(29) errechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in den Tabellen (2)—(11) verzeichnet.

Für jede extinktiometrische Versuchsreihe sind die verwendeten Brückenablesungen  $a_P$  und  $a_R$  der reinen Purpureo- und Roseochloridlösungen bei den fraglichen Komplexsalz- und Salzsäurekonzentrationen ebenfalls angegeben. Die Zeit  $t$  wird in Stunden vom Anfang des Versuches gerechnet und mit den zugehörigen Werten der Brückenablesung  $a_V$  und des Molenbruches  $x_P$  zusammengestellt. Für die maßanalytischen Reihen sind mit jedem  $t$ -Wert außer dem  $x_P$ -Wert auch die direkt bestimmte Chloridionenkonzentration  $[\text{Cl}^-]$  in Grammionen pro Liter und für die elektrometrische Reihe die gefundene elektromotorische Kraft  $E_{\text{gem.}}$  der Kette (9) in Volt verzeichnet.

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstante  $k'$  der Aquotisierungsreaktion,  
extinktiometrisch bestimmt  
0,00500 mol. Purpureochlorid + 0,000100 mol. HCl  
 $a_P = 794,4$  und  $a_R = 536,6$

$t$ in Std.	$a_V$	$x_P$	$k' \cdot 10^3$	$t$ in Std.	$a_V$	$x_P$	$k' \cdot 10^3$
16,17	779,4	0,9133	2,45	217,00	638,1	0,3042	2,66
47,58	751,1	0,7648	2,48	240,25	627,8	0,2697	2,71
72,33	726,0	0,6466	2,68	264,00	615,5	0,2297	2,87
96,75	715,9	0,6021	2,35	313,09	610,1	0,2125	2,60
120,75	695,2	0,5155	2,50	336,92	600,9	0,1838	2,78
163,42	669,3	0,4152	2,50	Mittelwert:			2,60
Mittlerer Fehler des einzelnen $k'$ -Wertes: $\pm 0,15$							

Tabelle 3

Geschwindigkeitskonstante  $k'$  der Aquotisierungsreaktion,  
maßanalytisch bestimmt  
0,00500 mol Purpureochlorid + 0,000100 mol. HCl

$t$ in Std.	$[\text{Cl}^-]$	$x_P$	$k' \cdot 10^3$
95,05	0,01210	0,600	2,41
138,41	0,01263	0,494	2,32
169,75	0,01315	0,390	2,59
211,50	0,01361	0,298	2,79
306,65	0,01404	0,212	2,66
Mittelwert:			2,55
Mittlerer Fehler des einzelnen $k'$ -Wertes: $\pm 0,19$			



Tabelle 4

Geschwindigkeitskonstante  $k'$  der Aquotisierungsreaktion,  
elektrometrisch bestimmt 0,00500 mol. Purpureochlorid + 0,000100 mol. HCl.

$t$ in Std.	$E_{\text{gem.}}$	$[\text{Cl}^-]$	$x_P$	$k' \cdot 10^3$
16,75	0,0130	0,01058	0,904	2,63
23,45	0,0133	0,01071	0,878	2,42
42,50	0,0144	0,01118	0,784	2,52
51,50	0,0148	0,01135	0,750	2,46
88,75	0,0161	0,01194	0,632	2,31
95,05	0,0165	0,01213	0,594	2,45
113,50	0,0170	0,01237	0,546	2,40
137,00	0,0175	0,01262	0,496	2,32
Mittelwert:				2,44
Mittlerer Fehler des einzelnen $k'$ -Wertes: $\pm 0,10$				

Tabelle 5

Geschwindigkeitskonstante  $k''$  der Acidisierungsreaktion,  
extinktiometrisch bestimmt

0,00500 mol. Roseochlorid + 0,000100 mol. HCl

$a_P = 794,4$  und  $a_R = 536,6$

Erste Reihe				Zweite Reihe			
$t$ in Std.	$a_V$	$x_P$	$k'' \cdot 10^2$	$t$ in Std.	$a_V$	$x_P$	$k'' \cdot 10^2$
17,33	541,3	0,0124	2,18	23,00	543,0	0,0171	2,32
41,00	546,0	0,0252	2,01	45,83	547,2	0,0285	2,07
73,50	552,4	0,0427	2,12	75,42	552,1	0,0419	2,02
75,33	553,9	0,0469	2,34	117,41	557,7	0,0574	2,00
94,33	555,3	0,0508	2,13	145,83	561,5	0,0680	2,11
137,17	561,0	0,0666	2,16	215,08	567,9	0,0861	2,30
190,75	565,0	0,0778	2,07	Mittelwert: 2,14			
288,25	571,0	0,0949	2,27	Mittlerer Fehler des einzelnen $k''$ -Wertes: $\pm 0,14$			
Mittelwert: 2,16							
Mittlerer Fehler des einzelnen $k''$ -Wertes: $\pm 0,11$							

Tabelle 6

Geschwindigkeitskonstante  $k''$  der Acidisierungsreaktion,  
maßanalytisch bestimmt 0,00500 mol. Roseochlorid + 0,000100 mol. HCl

$t$ in Std.	$[\text{Cl}^-]$	$x_P$	$k'' \cdot 10^2$
5,67	0,01508	0,004	2,06
29,33	0,01500	0,020	2,16
43,60	0,01496	0,028	2,13
98,67	0,01484	0,052	2,06
166,83	0,01472	0,076	2,26
197,83	0,01470	0,080	2,12
243,08	0,01462	0,095	(2,70)
Mittelwert:			2,13
Mittlerer Fehler des einzelnen $k''$ -Wertes: $\pm 0,07$			

Tabelle 7

Geschwindigkeitskonstante  $k'$  der Aquotisierungsreaktion,  
extinktiometrisch bestimmt

0,00500 mol. Purpureochlorid + 0,00100 mol. HCl

$a_P = 803,7$  und  $a_R = 539,6$  <sup>1)</sup>

$t$ in Std.	$a_V$	$x_P$	$k' \cdot 10^3$	$t$ in Std.	$a_V$	$x_P$	$k' \cdot 10^3$
16,33	788,5	0,9125	2,44	220,33	647,3	0,3077	2,52
23,41	779,8	0,8603	2,81	267,25	630,7	0,2537	2,48
40,25	765,1	0,7845	2,64	297,75	620,6	0,2221	2,50
48,50	757,6	0,7476	2,63	315,85	613,8	0,2013	2,56
98,67	725,2	0,6005	2,30	340,32	607,7	0,1829	2,57
121,75	702,8	0,5085	2,50	370,22	602,4	0,1671	2,55
147,50	688,4	0,4530	2,43	388,22	597,9	0,1539	2,61
148,00	686,7	0,4466	2,47	435,64	591,9	0,1365	2,58
171,50	670,8	0,3886	2,58	532,06	583,2	0,1118	2,59
201,92	657,1	0,3407	2,48	555,73	581,8	0,1079	2,59
Mittelwert:							2,54
Mittlerer Fehler des einzelnen $k'$ -Wertes: $\pm 0,10$							

Tabelle 8

Geschwindigkeitskonstante  $k''$  der Acidisierungsreaktion,  
extinktiometrisch bestimmt

0,00500 mol. Roseochlorid + 0,00100 mol. HCl

$a_P = 803,7$  und  $a_V = 539,6$

$t$ in Std.	$a_V$	$x_P$	$k'' \cdot 10^2$
72,00	552,0	0,0320	1,51
103,50	553,6	0,0363	1,23
104,17	557,1	0,0455	1,67
127,87	557,0	0,0452	1,36
152,17	558,1	0,0481	1,26
175,51	560,5	0,0545	1,35
199,59	561,2	0,0564	1,26
241,17	562,9	0,0607	1,22
312,83	565,9	0,0690	1,23
Mittelwert:			1,34
Mittlerer Fehler des einzelnen $k''$ -Wertes: $\pm 0,15$			

<sup>1)</sup> Hier wurde eine Küvette größerer Dicke als bei den vorigen Versuchsreihen benutzt.



Tabelle 9

Geschwindigkeitskonstante  $k'$  der Acidisierungsreaktion,  
maßanalytisch bestimmt

0,00500 mol. Roseochlorid + 0,00100 mol. HCl

$t$ in Std.	$[\text{Cl}^-]$	$x_P$	$k'' \cdot 10^3$
17,00	0,01595	0,010	1,70
71,25	0,01583	0,034	1,66
95,50	0,01579	0,042	1,65
122,50	0,01579	0,042	1,28
166,25	0,01575	0,050	1,23
208,75	0,01571	0,060	1,35
238,50	0,01568	0,064	1,35
Mittelwert:			1,46
Mittlerer Fehler des einzelnen $k''$ -Wertes: $\pm 0,20$			

Tabelle 10

Geschwindigkeitskonstante  $k'$  der Aquotisierungsreaktion,  
extinktiometrisch bestimmt

0,01000 mol. Purpureochlorid + 0,000100 mol. HCl

$$a_P = 957,5 \text{ und } a_R = 782,9$$
[illegible]

Tabelle 11

Geschwindigkeitskonstante  $k'$  der Acidisierungsreaktion  
extinktiometrisch bestimmt

0,01000 mol. Roseochlorid + 0,000100 mol. HCl

$$a_P = 957,5 \text{ und } a_R = 782,9$$
[illegible]

## VII. Besprechung der Berechnungsmethode und der Versuchsergebnisse

Im Laufe der hier untersuchten Aquotisierungs- und Acidisierungsreaktionen ändert sich die Ionenstärke  $\mu$  der Versuchslösung nach der Formel:

$$\mu = 3c \cdot (2 - x_P) + c', \quad (30)$$

wo  $c$  und  $c'$  die Konzentrationen des Komplexsalzes bzw. der Salzsäure bedeuten.  $x_P$  ist der Molenbruchteil an Purpureosalz. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die Änderung der Ionenstärke in den verschiedenen Versuchsreihen.

Tabelle 12  
Änderung der Ionenstärke  $\mu$  mit dem Molenbruchteil  $x_P$   
an Purpureosalz

	$c = 0,005 \quad c' = 0,0001$			$c = 0,005 \quad c' = 0,001$			$c = 0,01 \quad c' = 0,0001$		
$x_P$	1,000	0,108	0,000	1,000	0,085	0,000	1,000	0,113	0,000
$\mu$	0,0151	0,0284	0,0301	0,0160	0,0297	0,0310	0,0301	0,0567	0,0601

Die Werte der Spalten (2), (5) und (8) beziehen sich auf die Gleichgewichtszustände. Wenn man von der Roseoseite zum Gleichgewichtszustand übergeht, sinkt die Ionenstärke nur um etwa 5%. Von der Purpureoseite her ist die entsprechende Steigerung rund 87%.

Der Einfluß dieser Änderungen der Ionenstärke auf die Geschwindigkeitskonstanten kann besonders bei der Aquotisierungsreaktion nicht ohne weiteres vernachlässigt werden.

Nach BRÖNSTED<sup>1)</sup> ist der Ausdruck für die Geschwindigkeit der Aquotisierungsreaktion folgendermaßen zu schreiben:

$$\frac{dz}{dt} = (k_0')_n \cdot (c - z) \cdot \frac{f_P \cdot f_{H_2O}}{f_{X'}} - (k_0'')_n \cdot z \cdot (C + z) \cdot \frac{f_R \cdot f_{Cl}}{f_{X''}}. \quad (31)$$

Derjenige der Acidisierungsreaktion wird entsprechend umgeformt:

$$\frac{dy}{dt} = (k_0'')_n \cdot (c - y) \cdot (C' - y) \cdot \frac{f_R \cdot f_{Cl}}{f_{X''}} - (k_0')_n \cdot y \cdot \frac{f_P \cdot f_{H_2O}}{f_{X'}}. \quad (32)$$

$(k_0')_n$  und  $(k_0'')_n$  sind die Geschwindigkeitskonstanten bei der Ionenstärke Null, und  $f_P, f_R, f_{Cl}, f_{H_2O}, f_{X'}$  und  $f_{X''}$  sind die Aktivitätskoeffizienten für die Purpureo-, Roseo- und Chloridionen bzw. für die Wassermoleküle und die kritischen Komplexe bei den Aquotisierungs- und Acidisierungsreaktionen.

<sup>1)</sup> J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. 102 (1922), 169.



Die Begrenzung unsrer gegenwärtigen Kenntnisse über die zu benutzenden Werte der Aktivitätskoeffizienten machen eine volle Ausnutzung der Gleichungen (31) und (32) schwierig. Ihre Integration ist jedenfalls nicht möglich.

Bei den hier fraglichen, kleinen Ionenstärken kann man aber  $f_P$  annähernd gleich  $f_{X'}$  und  $f_{H_2O}$  gleich 1 setzen. Die Änderung der Geschwindigkeitskonstante  $k_n'$  der Aquotisierungsreaktion mit der Ionenstärke kann also vernachlässigt werden.

Der Faktor  $\frac{f_R \cdot f_{Cl}}{f_{X''}}$  ist schwieriger zu behandeln. Bei sehr kleinen Ionenstärken kann man zwar den Aktivitätskoeffizienten  $f$  einer  $z$ -wertigen Ionenart nach dem DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzesetz

$$\log f = - A \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu} \quad (33)$$

ermitteln. Dabei ist für wäßrige Lösungen  $A$  eine nur von der Temperatur abhängige Konstante, die bei 25° C den Wert 0,504 annimmt, und man erhält bei dieser Temperatur:

$$\log \frac{f_R \cdot f_{Cl}}{f_{X''}} = \log F = - 3,024 \cdot \sqrt{\mu}. \quad (34)$$

Die Erfahrung bei der experimentellen Bestimmung von Ionenaktivitätskoeffizienten<sup>1)</sup> lehrt aber, daß in dem hier zu erörternden Gebiet der Ionenstärken  $0,015 \leq \mu \leq 0,060$  die gefundenen mittleren Aktivitätskoeffizienten für zwei-einwertige und drei-einwertige Elektrolyte im allgemeinen größer sind als die mit Hilfe von Gleichungen der Form (33) berechneten. Die ersteren lassen sich oft durch Formeln vom Typus

$$\log f = - A \cdot z^2 \cdot \sqrt{\mu} + B \cdot \mu \quad (35)$$

wiedergeben. Die Konstante  $B$  läßt sich aber theoretisch nicht vorausberechnen. Dazu kommt, daß der Aktivitätskoeffizient  $f_{X''}$  für den kritischen Komplex bei der Acidisierungsreaktion nur geschätzt werden kann.

Einen Näherungswert für den Aktivitätsfaktor  $F$  kann man dadurch erhalten, daß man  $f_{X''}$  gleich  $f_P$  setzt und den Ausdruck für  $F$  folgendermaßen umformt:

$$F = \frac{f_R \cdot \bar{f}_{Cl}}{f_{X''}} = \frac{f_R \cdot f_{Cl}^3}{f_P \cdot f_{Cl}^2} = \frac{f_{RCl_3}^4}{f_{PCl_3}^3}. \quad (36)$$

$f_{RCl_3}$  und  $f_{PCl_3}$  sind die mittleren Aktivitätskoeffizienten des Roseo- und des Purpureochlorids. Für eine große Anzahl von Kobaltamminen hat man nun die Löslichkeit in Wasser ( $s_0$  Mol. pro Liter) und in neutralsalzhaltigem

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. K. JELLINEK, Lehrbuch der phys. Chem. III, Stuttgart 1930. S. 587—588.

wäßrigem Medium ( $s$  Mol. pro Liter) bestimmt. Sind die entsprechenden, mittleren Aktivitätskoeffizienten des Kobaltammins  $f_0$  und  $f$ , so gilt:

$$\log f = \log \frac{s_0}{s} + \log f_0. \quad (36a)$$

Wenn  $s_0$  hinreichend klein ist, kann  $\log f_0$  nach dem DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgesetz berechnet werden, und man erhält für ein zwei-einwertiges Komplexsalz:

$$\log f = \log \frac{s_0}{s} - 2 A \cdot \sqrt{3 s_0} \quad (37)$$

und für ein drei-einwertiges:

$$\log f = \log \frac{s_0}{s} - 3 A \cdot \sqrt{6 s_0}. \quad (38)$$

Sowohl das Purpureochlorid wie besonders das Roseochlorid ist leider in reinem Wasser zu stark löslich, um eine Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten aus Löslichkeitsdaten nach (37) bzw. (38) zu erlauben. Deshalb muß man seine Zuflucht zu möglichst analog gebauten, schwerer löslichen Kobaltamminen nehmen. Statt des mittleren Aktivitätskoeffizienten des Purpureochlorids wurde hier diejenige des Bromopentamminkobalt(III)-bromids benutzt und der mittlere Aktivitätskoeffizient des Roseochlorids wurde in entsprechender Weise in einem Falle durch den von Aquopentamminkobalt(III)-tetrarhodanodiamminchromat(III), in einem anderen mit demjenigen dem von Hexamminkobalt(III)-tetranitrodiamminkobaltat(III) ersetzt. Die Logarithmen des mittleren Aktivitätskoeffizienten dieser drei schwerlöslichen Ammoniakate sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13

Der Logarithmus des mittleren Aktivitätskoeffizienten in Neutral-Salzlösungen bei 0° C.

[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Br]Br <sub>2</sub> in KClO <sub>3</sub> - oder NaNO <sub>3</sub> - Lösungen		[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O] · [Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CNS) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> in KCl-Lösungen		[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] · [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> in KCl-Lösungen	
$\mu$	$\log f$	$\mu$	$\log f$	$\mu$	$\log f$
0,0297	-0,157	0,0104	-0,071	0,0103	-0,110
0,0611	-0,215	0,0505	-0,163	0,0505	-0,269
0,113	-0,276	0,101	-0,217	0,101	-0,372

Die Werte dieser Tabelle wurden aus den von BRÖNSTED und PETERSEN<sup>1)</sup> gegebenen Löslichkeitsdaten berechnet.  $A$  wurde gleich 0,486 gesetzt. Die Aktivitätskoeffizienten gelten bei 0° C, können aber wegen des geringen Temperaturkoeffizienten mit guter Annäherung auch bei 25° C benutzt werden. Für das zwei-einwertige Salz der Tabelle trug man  $3 \cdot \log f$ , für die beiden drei-einwertigen  $4 \cdot \log f$  gegen  $\sqrt{\mu}$  graphisch auf. Bei einer gegebenen Ionenstärke ergab die Subtraktion des Ordinatenwertes des zwei-einwertigen Salzes von einem der drei-einwertigen Salze einen Näherungswert für  $\log F$ .

<sup>1)</sup> J. N. BRÖNSTED u. A. PETERSEN, J. Amer. chem. Soc. 43 (1921), 2265.



Der  $F$ -Wert beim Gleichgewicht sei  $\varphi$  geschrieben. Man hat dann:

$$K = \frac{k_n'}{k_n''} = \frac{k_n'}{(k_0'')_n} \cdot \varphi. \tag{39}$$

Wird aus dieser Gleichung  $(k_0'')_n$  berechnet und in (31) eingesetzt und wird  $k_n'$ , als von der Ionenstärke praktisch unabhängig, statt  $(k_0')_n$  eingeführt, so erhält man:

$$\frac{dz}{dt} = k_n' \left[ (c - z) - \frac{1}{K} \cdot z (C + z) \cdot \frac{F}{\varphi} \right] \tag{40}$$

oder mit Anwendung der Bezeichnungen auf S. 311

$$\frac{d(1 - x_P)}{dt} = k_n' \left\{ x_P - \frac{1}{K} (1 - x_P) \left[ C + c (1 - x_P) \right] \frac{F}{\varphi} \right\}. \tag{41}$$

Die oben zur Integration und Berechnung von  $k_n'$  benutzte Gleichung (12) wird mit (40) identisch, falls man  $F/\varphi$  unabhängig von  $x_P$  gleich 1 setzt.

Will man aber der Variation des  $F$ -Wertes von  $x_P$  Rechnung tragen, so läßt sich die Differentialgleichung (40), wie erwähnt, nicht integrieren. Sie kann aber z. B. in der Form (41) graphisch gelöst werden<sup>1)</sup>. Zu diesem Zweck wurde unter Anwendung der  $x_P$ -Werte der Tabelle 2 sowie der der Tabelle 10  $1 - x_P$  als Funktion von  $t$  graphisch wiedergegeben. Bei einem gegebenen  $x_P$ -Wert wurde nun der zugehörige  $\frac{d(1 - x_P)}{dt}$ -Wert abgelesen,  $\mu$  mit Hilfe der Gleichung (30) berechnet und  $F$  wie  $\varphi$  mit Anwendung der früher besprochenen Kurven der Aktivitätskoeffizienten ermittelt.  $K$  ist aus der Tabelle 1 zu nehmen. Die resultierenden  $k'$ -Werte ( $= k_n' \cdot 0,43429$ ) sind für drei  $x_P$ -Werte jeder Reihe in den Tabellen 14 und 15 zusammengestellt.

Tabelle 14

Graphische Bestimmung von  $k'$   
0,005 mol. Purpureochlorid + 0,0001 mol. HCl

t in Std.	1 - x <sub>P</sub>	$\frac{d(1 - x_P)}{dt} \cdot 10^3$	k' · 10 <sup>3</sup>					Proz. Änder. von k'		
			Int.	Diff.	Akt.k. 1	Akt.k. 2	D.H.	1	2	D.H.
16,17	0,0868	5,1	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	0,0	0,2	0,3
163,42	0,5848	2,24	2,50	2,76	2,77	2,80	2,82	0,1	1,2	2,0
336,92	0,8162	0,52	2,78	2,58	2,56	2,61	2,65	-0,1	1,1	2,8

Tabelle 15

Graphische Bestimmung von  $k'$   
0,01 mol. Purpureochlorid + 0,0001 mol. HCl

t in Std.	1 - x <sub>P</sub>	$\frac{d(1 - x_P)}{dt} \cdot 10^3$	k' · 10 <sup>3</sup>					Proz. Änder. von k'		
			Int.	Diff.	Akt.k. 1	Akt.k. 2	D.H.	1	2	D.H.
48,50	0,2216	4,0	2,28	2,31	2,32	2,33	2,34	0,1	0,9	1,1
160,75	0,5534	2,28	2,31	2,55	2,56	2,61	2,63	0,1	2,2	2,8
380,83	0,8094	0,49	2,41	2,36	2,36	2,46	2,46	0,0	4,0	4,0

<sup>1)</sup> Vgl. A. B. LAMB, J. Amer. chem. Soc. 61 (1939), 699.

Die Kolonnen (4)–(8) geben die berechneten  $k'$ -Werte. Diejenigen in Kolonne (4) sind mit Hilfe der integrierten Gleichungen (24) bzw. (28) ermittelt, die in Kolonne (5) wurden nach Gleichung (41) mit  $F/\varphi$  gleich eins graphisch bestimmt. Für die  $k'$ -Werte in den Kolonnen (6) und (7) wurde  $\log F$  mit Anwendung der mittleren Aktivitätskoeffizienten für das obenerwähnte Kobalt(III)-chromat(III) bzw. das Kobalt(III)-kobaltat(III) errechnet und für die Kolonne (8) nach dem DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgesetz (34) ermittelt. Die Kolonnen (9), (10) und (11) schließlich geben die prozentuelle Änderung des  $k'$ -Wertes, wenn man von der Kolonne (5), in der die Ionenstärkeänderung nicht berücksichtigt worden ist, zu den Kolonnen (6), (7) und (8) übergeht.

Um den Einfluß zu untersuchen, den die Ionenstärkeänderung während der Acidisierungsreaktion auf die berechneten  $k''$ -Werte ausüben kann, wurde Gleichung (32) folgenderweise geschrieben:

$$\frac{dy}{dt} = (k_0'')_n \cdot \varphi \left[ \frac{F}{\varphi} \cdot (c - y) \cdot (C' - y) - K \cdot y \right] \quad (42)$$

oder

$$\frac{dx_P}{dt} = (k_0'')_n \cdot \varphi \cdot \left[ \frac{F}{\varphi} (1 - x_P) \cdot (C' - cx_P) - Kx_P \right]. \quad (43)$$

Auch hier kann man zu der für die Integration benutzten Gleichung (18) kommen, in dem man in (42)  $F/\varphi = 1$  setzt und dadurch die Änderung von  $F$  mit  $\mu$  vernachlässigt.

Unter Benutzung der Gleichung (43) und der Daten der Tabellen (5) bzw. (10) wurden nun den obigen ganz analoge Rechnungen ausgeführt. Nur wurde hier  $x_P$  statt  $1 - x_P$  graphisch gegen  $t$  gezeichnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen (16) bis (17) verzeichnet; die Aufstellung ist die gleiche wie in den Tabellen (14) bis (15).

Tabelle 16

Graphische Berechnung von  $k_0'' \cdot \varphi$ .  
0,005 mol. Roseochlorid + 0,0001 mol. HCl

$t$ in Std.	$x_P$	$\frac{dx_P}{dt} \cdot 10^4$	$k_0'' \cdot \varphi \cdot 10^3$					Proz. Änder. in $k_0'' \cdot \varphi$		
			Int.	Diff.	Akt. k. 1	Akt. k. 2	D. H.	1	2	D. H.
17,33	0,0124	6,5	2,18	2,11	2,13	2,17	2,19	0,1	2,8	3,8
145,83	0,0680	2,80	2,11	2,30	2,34	2,34	2,36	1,8	1,8	2,4

Tabelle 17

Graphische Berechnung von  $k_0'' \cdot \varphi$ .  
0,01 mol. Roseochlorid + 0,0001 mol. HCl

$t$ in Std.	$x_P$	$\frac{dx_P}{dt} \cdot 10^4$	$k_0'' \cdot \varphi \cdot 10^3$					Proz. Änder. in $k_0'' \cdot \varphi$		
			Int.	Diff.	Akt. k. 1	Akt. k. 2	D. H.	1	2	D. H.
24,00	0,0155	5,7	1,00	0,92	1,02	1,05	1,05	2,1	2,1	4,6
198,17	0,0804	2,17	1,02	1,08	1,11	1,12	1,13	2,2	2,9	4,4



Die Ergebnisse der Tabellen (14) bis (17) zeigen folgendes: geht man von einem bestimmten, graphisch ermittelten Wert von  $\frac{d(1-x_P)}{dt}$  bzw.  $\frac{dx_P}{dt}$  aus und berechnet man die Geschwindigkeitskonstanten  $k'$  bzw.  $k_0'' \cdot \varphi$  nach den Differentialgleichungen (41) bzw. (43) unter Berücksichtigung der Veränderung der Aktivitätsfunktion  $F$  mit der Ionenstärke  $\mu$ , so kommt man zu Werten dieser Konstanten, die meist nur um einige Prozente, höchstens um etwa 4 % von denjenigen abweichen, die man erhält, falls die erwähnte Veränderung unberücksichtigt bleibt. Diese prozentuelle Abweichung wird übrigens am größten, wenn man das DEBYE-HÜCKEL'sche Grenzesetz benutzt, mit dem die absolute Änderung von  $F$  mit der Ionenstärke wahrscheinlich zu groß berechnet wird. Die aus den integrierten Gleichungen (24) bis (25) bzw. (28) bis (29) hervorgehenden Konstantenwerte stimmen mit den übrigen meistens gut überein.

Wenn man aber die Unsicherheit beachtet, die mit den graphischen Ablesungen der Derivatenwerte und noch mehr die mit unseren unvollständigen Kenntnissen der Aktivitätskoeffizienten verknüpft sind, so muß man zweifellos der Benutzung der integrierten Gleichungen (24) bis (29) ohne Rücksicht auf die Ionenstärkeabhängigkeit von  $F$  den Vorzug geben.

Für das Gleichgewicht (1) ist die Veränderung der Gleichgewichtskonstante  $K$  mit der Ionenstärke aus Tabelle 17 abzulesen.

Tabelle 18

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  bei verschiedenen Ionenstärken

$c$	$c'$	$\xi_P$	$\mu$	$K$	$dK$
0,005	0,0001	0,108	0,0284	0,120	$\pm 0,013$
0,005	0,001	0,085	0,0297	0,160	$\pm 0,022$
0,01	0,0001	0,113	0,0567	0,227	$\pm 0,023$

Wenn man in Gleichung (14)  $\zeta$  durch  $c(1 - \xi_P)$  ersetzt, so erhält man für  $K$  folgenden Ausdruck

$$K = \frac{(1 - \xi_P) \cdot (3c + c' - c\xi_P)}{\xi_P} \quad (44)$$

Das Gleichgewicht ist sehr stark zugunsten des Roseochlorids verschoben, und  $\xi_P$ , der Molenbruchteil an Purpureochlorid beim Gleichgewicht, beträgt nur rund 0,1.  $K$  muß deshalb nach (44) in

außerordentlich hohem Grade von Versuchsfehlern bei der Bestimmung der Gleichgewichtslage abhängig sein.  $\xi_P$  kann auf etwa 0,01 Einheiten bestimmt werden, was Fehler in  $K$  von 10—13% mit sich bringt. Diese Fehler  $dK$  sind in der letzten Kolumne angegeben.

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante des fraglichen Gleichgewichtes sei  $K_a$  bezeichnet. Dann hat man

$$K_a = K \cdot \frac{f_R \cdot f_{Cl}}{f_P} = K \cdot \psi \quad (45)$$

oder

$$\log \frac{K_{0,01}}{K_{0,005}} = \log \frac{\psi_{0,005}}{\psi_{0,01}}. \quad (45a)$$

Die Indizes 0,01 und 0,005 beziehen die Größen auf die Gleichgewichtslösung mit  $c = 0,01$  bzw. auf die beiden mit  $c = 0,005$ . Wenn man für  $K_{0,005}$  den Mittelwert 0,144 benutzt, wird  $\log \frac{K_{0,01}}{K_{0,005}} = 0,198$ .

Obwohl  $\psi$  definitionsgemäß von  $\varphi$  verschieden ist, fällt es doch infolge der Näherungsgleichung (36) mit  $\varphi$  zusammen und kann nach S. 318 graphisch ermittelt werden.

Tabelle 19

$\log \frac{\psi_{0,005}}{\psi_{0,01}}$  aus Löslichkeitsdaten und nach dem DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgesetz

	$\log \frac{\psi_{0,005}}{\psi_{0,01}}$
Aus Löslichkeitsdaten für das Kobalt(III)-chromat(III). . . .	0,018
" " " " Kobalt(III)-kobaltat(III). . . .	0,173
Nach dem DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgesetz. . . . .	0,210

Tabelle 19 zeigt, daß der gefundene Wert von  $\log \frac{K_{0,01}}{K_{0,005}}$  zwischen den größeren empirischen und den nach dem DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgesetz berechneten Wert von  $\log \frac{\psi_{0,005}}{\psi_{0,01}}$  fällt. Die Zunahme von  $K$  mit steigender Ionenstärke ist also von einer aus den Aktivitätsdaten zu erwartenden Größenordnung.

A. B. LAMB<sup>1)</sup> findet für die entsprechenden Rhodiumverbindungen, daß der aus dem DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgesetz hergeleitete Zusammenhang

$$\log K = \log K_a + 3 \sqrt{\mu}$$

bei 84° C bis zur  $\mu \simeq 0,068$  annähernd gilt. In der DEBYE-HÜCKEL'schen Gleichung (33) wird  $A$  dabei eigentümlicherweise gleich dem für Zimmer-

<sup>1)</sup> A. B. LAMB, J. Amer. chem. Soc. 61 (1939), 699.



temperatur geltenden Wert 0,5 statt 0,588 gesetzt. Andererseits ist zu erwarten, daß bei so großen Ionenstärken in (33) ein positives  $\mu$ -Glied herbeigefügt wird. Der Einfluß des zu kleinen  $A$ -Wertes und des vernachlässigten  $\mu$ -Gliedes wirken sich aber entgegen, was möglicherweise die Anwendbarkeit des obigen Ausdruckes erklärt.

Tabelle 20 gibt einen Überblick über die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten sowie über die Änderung der Ionenstärken während der kinetischen Versuche. Man sieht, daß die nach den verschiedenen Methoden ermittelten Konstanten durchgehend gut übereinstimmen und daß die Verdoppelung der Ionenstärke bei konstanter Salzsäurekonzentration eine nur unbedeutende Erniedrigung von  $k'$  mit sich bringt, während  $k''$  gleichzeitig zur Hälfte vermindert wird. Nach den Ausdrücken

$$k' = k_0' \cdot \frac{f_P \cdot f_{H_2O}}{f_{X'}} \quad (46)$$

und

$$k'' = k_0'' \cdot \frac{f_R \cdot f_{Cl}}{f_{X''}} \quad (46 a)$$

ist, auch wenn man die exakten Werte von  $f_{X'}$  und  $f_{X''}$  nicht kennt, zu erwarten, daß bei kleinen Ionenstärken  $k'$  von  $\mu$  nur wenig abhängt,  $k''$  aber mit steigendem  $\mu$  bedeutend abnimmt.

Tabelle 20

Zusammenfassung der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten (Dekadische Logarithmen; die Zeit in Stunden ausgedrückt)

A. Aquotisierung

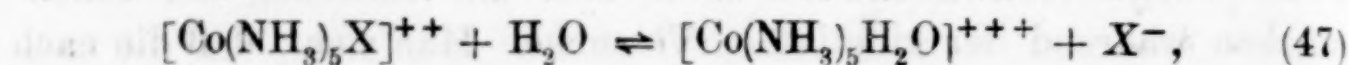
$c$	$c'$	Methode	Ionenstärke	$k' \cdot 10^3$
0,005	0,0001	Extinkt.	0,0151—0,0284	2,60
		Maßanal.	0,0151—0,0284	2,55
		Elektrom.	0,0151—0,0284	2,44
0,005	0,001	Extinkt.	0,0160—0,0297	2,54
0,01	0,0001	Extinkt.	0,0301—0,0567	2,32

B. Acidisierung

$c$	$c'$	Methode	Ionenstärke	$k'' \cdot 10^2$
0,005	0,0001	Extinkt.	0,0301—0,0284	2,16
		Extinkt.	0,0301—0,0284	2,14
		Maßanal.	0,0301—0,0284	2,13
0,005	0,001	Extinkt.	0,0310—0,0297	1,34
		Maßanal.	0,0310—0,0297	1,46
0,01	0,0001	Extinkt.	0,0601—0,0567	1,03

Nach der Tab. 20 bleibt  $k'$  bei der Komplexsalzkonzentration 0,005 unverändert, falls die Salzsäurekonzentration um das zehnfache vergrößert wird. Dabei sinkt  $k''$  um etwa ein Drittel<sup>1)</sup>.

Bei konduktometrischen Untersuchungen über die Einstellung des Gleichgewichtes



wo  $\text{X}$  für eine Acidogruppe steht, fanden LAMB und MARDEN<sup>2)</sup>, von der Acidoseite ausgehend, daß die Einstellungsgeschwindigkeit so verläuft, als ob die beiden sich entgegenwirkenden Reaktionen monomolekular wären. Die entsprechenden Iridium- und Rhodiumverbindungen verhalten sich nach LAMB und FAIRHALL<sup>3)</sup> bzw. LAMB<sup>4)</sup> ganz analog, und zwar sowohl wenn man von der Acido- wie von der Aquoseite ausgeht.

Eine Prüfung desselben Gedankenganges auf die Resultate dieser Arbeit würde folgende Umformung der Gleichung (12) erfordern:

$$\frac{dz}{dt} = \kappa_n' (c - z) - \kappa_n'' \cdot z = \kappa_n' \cdot c - z(\kappa_n' + \kappa_n''). \quad (48)$$

$\kappa_n'$  und  $\kappa_n''$  sind die neuen Geschwindigkeitskonstanten. Die Integration gibt

$$\kappa_n' + \kappa_n'' = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\zeta}{\zeta - z} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{1 - \xi_P}{x_P - \xi_P}. \quad (49)$$

Aus der Gleichung (18) kommt man weiter zu der folgenden

$$\frac{dy}{dt} = \kappa_n'' (c - y) - \kappa_n' \cdot y = \kappa_n'' \cdot c - y(\kappa_n' + \kappa_n''), \quad (50)$$

oder nach Integration

$$\kappa_n' + \kappa_n'' = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\eta}{\eta - y} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\xi_P}{\xi_P - x_P}. \quad (51)$$

Durch Einsetzen der  $t$ -,  $x_P$ - und  $\xi_P$ -Werte der Tabellen 1—11 in die Gleichungen (49) und (51) kann man sich leicht überzeugen, daß diese Gleichungen erfüllt sind und ziemlich gute Konstanz des rechten Gliedes geben. Auch in bezug auf die früher noch nicht untersuchte Gleichgewichtseinstellung von der Roseoseite her verhalten sich somit die Kobaltkomplexe ebenso wie die Iridium- und Rhodiumverbindungen.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu K. SANDVED, Tidskr. Kjemi og Bergvesen 15 (1935), 21.

<sup>2)</sup> A. B. LAMB und J. W. MARDEN, J. Amer. chem. Soc. 33 (1911), 1873.

<sup>3)</sup> A. B. LAMB und L. T. FAIRHALL, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923), 378.

<sup>4)</sup> A. B. LAMB, J. Amer. chem. Soc. 61 (1939), 699.



Um das auffällige Ergebnis, daß sich die Einstellung der Gleichgewichte auch mit zwei monomolekularen Gleichungen behandeln läßt, mögen in der Gleichung (31)  $\frac{f_P \cdot f_{H_2O}}{f_{X'}}$  und  $\frac{f_R \cdot f_{Cl}}{f_{X''}}$  wie früher gleich eins bzw.  $F$  gesetzt werden. Nach einfacher Umformung erhält man

$$\frac{dz}{dt} = (k_0')_n \cdot c - z \cdot [(k_0')_n + (k_0'')_n \cdot (C + z) \cdot F] \quad (52)$$

bzw.

$$\frac{dz}{dt} = (k_0')_n \cdot c - z \cdot (k_0')_n \cdot \left[ 1 + \frac{C + z}{K} \cdot \frac{F}{\varphi} \right]. \quad (53)$$

Die Gleichung (32) gibt entsprechend

$$\frac{dy}{dt} = (k_0'')_n \cdot (c - y)(C' - y) \cdot F - (k_0')_n \cdot y. \quad (54)$$

$C + z$  und  $C' - y$  bedeuten beide die Chloridionenkonzentration beim Zeitpunkt  $t$ . LAMB sucht nun für die Rhodiumverbindungen die Anomalie so zu erklären, daß er von einer bimolekularen Acidierungsreaktion ausgeht, in Gleichung (54)  $F$  nach dem DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgesetz berechnet und zeigt, daß  $(C' - y) \cdot F$  seinen Wert nur um wenige Prozente ändert, wenn man von der reinen Aquo- zur reinen Acidoverbindung übergeht. Für  $(C' - y) \cdot F$  wird ein Mittelwert benutzt und  $(k_0'')_n (C' - y) F$  wird als eine annähernde Konstante behandelt. Die Gleichung (54) geht dann in (50) über. Wahrscheinlich gibt das DEBYE-HÜCKEL'sche Grenzgesetz aber zu große absolute Änderungen von  $\log F$  mit der Ionenstärke (vgl. oben S. 317).

Es wurde nun die Änderung der Größen  $(C + z) \cdot F$  und  $1 + \frac{C + z}{K} \cdot \frac{F}{\varphi}$  untersucht, wenn  $z$  von Null bis  $\zeta$  steigt.  $F$  und  $\varphi$  wurden wie oben aus Löslichkeitsdaten bzw. nach dem DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgesetz berechnet. Ebenso wurde die Variation von  $(C' - y) \cdot F$  im Gebiete  $0 \leq y \leq \eta$  ermittelt. Tabelle 21 gibt die Resultate.

Die letzte Kolumne dieser Tabelle zeigt nun zwar, daß  $(C + z) \cdot F$  als eine ziemlich gute Konstante betrachtet werden kann, wenn man  $F$  und  $\varphi$  aus den DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgesetz errechnet, so daß man bei Benutzung des Mittelwertes dieses Produktes zu einer Gleichung der Form (48) kommt. Die Anwendung des Grenzgesetzes in dem hier fraglichen Ionenstärkegebiet dürfte jedoch, wie S. 317

Tabelle 21

Die Änderung von  $(C + z) \cdot F$ ,  $1 + \frac{C + z}{K} \cdot \frac{F}{\varphi}$  und  $(C' - y) \cdot F$ , wenn  $z$  bzw.  $y$  von Null bis zum Gleichgewichtswerte steigt.

$c$	$c'$	Größe	Prozentuelle Änderung		
			Akt.k.1	Akt.k.2	D.-H.
0,005	0,0001	$(C + z) \cdot F$	40	14	5
		$1 + \frac{C + z}{K} \cdot \frac{F}{\varphi}$	3,1	1,3	- 3,2
		$(C' - y) \cdot F$	- 2,1	0,1	0,7
0,005	0,001	$(C + z) \cdot F$	38	11	4
		$1 + \frac{C + z}{K} \cdot \frac{F}{\varphi}$	2,4	0,9	0,3
		$(C' - y) \cdot F$	- 1,8	0,6	0,2
0,01	0,0001	$(C + z) \cdot F$	39	- 0,3	- 8,4
		$1 + \frac{C + z}{K} \cdot \frac{F}{\varphi}$	- 0,3	- 3,6	- 4,6
		$(C' - y) \cdot F$	- 2,5	0,8	1,0

erwähnt, nicht erlaubt sein. In der Tat ergeben die empirischen Aktivitätskoeffizienten nach den Kolumnen (4) und (5) auch keine annähernde Konstanz von  $(C + z) \cdot F$ .

Mit Anwendung dieser empirischen Aktivitätskoeffizienten muß jedoch der Ausdruck  $\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\zeta}{(\zeta - z)}$  annähernd konstant sein, falls  $(k_0')_n$  und  $(k_0'')_n$  konstant sind; denn nach der Tabelle 21 ändert der  $z$ -Koeffizient  $(k_0')_n \left[ 1 + \frac{C + z}{K} \cdot \frac{F}{\varphi} \right]$  seinen Wert mit höchstens 3,6%, wenn  $z$  von Null bis zum  $\zeta$  steigt. Dies ist in diesem Falle dadurch bedingt, daß der  $K$ -Wert so groß ist, oder mit anderen Worten, daß das Gleichgewicht so stark gegen die Roseoseite hin verschoben ist. Dadurch wird auch die Variation von  $(C' - y) \cdot F$  so klein, daß das Produkt  $(k_0'')_n (C' - y) F$  mit guter Annäherung als eine Konstante betrachtet werden kann, so daß  $\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\eta}{(\eta - y)}$  ebenfalls konstant wird.

Wenn man also von einer bimolekularen Acidisierungsreaktion ausgeht, was sich aus der Gleichung (1) als natürlich ergibt, so muß wegen der Lage des Gleichgewichtes aber auch das monomolekulare Schema annähernd erfüllt sein. Zu seiner Erklärung braucht man eine Hilshypothese nicht heranzuziehen.

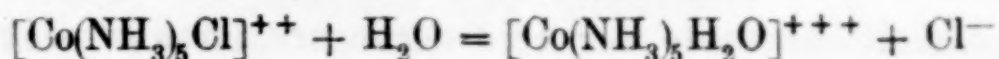


Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf Sulfatokomplexe analoger Art ausgedehnt.

Zum Schluß sei es mir erlaubt, den Herren Professoren Dr. E. LARSSON (Göteborg) und Dr. S. BODFORSS (Lund) für meine Arbeit fördernde, gute Ratschläge und freundliches Entgegenkommen herzlich zu danken.

### Zusammenfassung

#### 1. Die Einstellung des Gleichgewichtes



wird bei 25° C mit Hilfe von Versuchslösungen der Zusammensetzung

$c$  mol. Purpureo- oder Roseochlorid +  $c'$  mol. HCl

nach drei Methoden untersucht.  $c$  und  $c'$  haben die Werte 0,005 und 0,0001 bzw. 0,005 und 0,001 bzw. 0,01 und 0,0001.

2. Nach der extinktiometrischen Methode wird der Umwandlungsgrad des Komplexsalzes durch Messung der Extinktion der Versuchslösung für monochromatisches Licht ermittelt. Diese Messungen werden mit Anwendung von zwei gleichen Sperrschichtselenzellen durchgeführt.

3. Nach der maßanalytischen Methode wird die Chloridionenkonzentration der Versuchslösung unter Kühlung durch potentiometrische Titration bestimmt. Die Chloridionenkonzentration gibt dann den Umwandlungsgrad.

4. In einer Versuchsreihe wird die Chloridionenkonzentration auch elektrometrisch mit Anwendung von Silber-Silberchloridelektroden ermittelt. Die extinktiometrische Methode zeigt sich als die beste.

5. Die Geschwindigkeitskonstanten werden unter der Annahme einer monomolekularen Aquotisierungsreaktion und einer dieser entgegenwirkenden bimolekularen Acidisierungsreaktion ohne Berücksichtigung der Ionenstärkeänderung während der Gleichgewichtseinstellung berechnet.

6. Durch besondere Überschlagsrechnungen wird gezeigt, daß eine Berücksichtigung der erwähnten Ionenstärkeänderung während der Gleichgewichtseinstellung eine Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten um höchstens 4,6% mit sich bringt. Sie macht außerdem eine Integration der Geschwindigkeitsgleichung unmöglich.

7. Die Gleichgewichtslösung enthält bei der Ionenstärke 0,029 rund nur 10 und bei der Ionenstärke 0,057 11,3 Molenprozent

Purpureochlorid. Der Zuwachs der Gleichgewichtskonstante mit der Ionenstärke steht in Übereinstimmung mit empirischen Aktivitätsdaten.

8. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten werden tabellarisch zusammengestellt. Die nach den verschiedenen Methoden ermittelten Konstanten stimmen durchgehend gut überein. Eine Verdoppelung der Ionenstärke bei konstanter Salzsäurekonzentration von 0,0284 bis 0,0567 (beim Gleichgewicht) bringt eine nur kleine Verminderung der Geschwindigkeitskonstante  $k'$  von 2,53 bis  $2,32 \cdot 10^{-3}$  mit sich. (Dekadische Logarithmen, die Zeit in Stunden angegeben.) Die Geschwindigkeitskonstante der Acidisierungsreaktion  $k''$  sinkt gleichzeitig von 2,14 bis  $1,03 \cdot 10^{-2}$ . Bei der konstanten Komplexsalzkonzentration  $c = 0,005$  bleibt  $k'$  unverändert, wenn die Salzsäurekonzentration von 0,0001 bis 0,001 Mol. pro Liter steigt. Unter den gleichen Bedingungen sinkt  $k''$  um rund ein Drittel.

9. Die Anomalie, daß die Geschwindigkeitsdaten sich formal auch so behandeln lassen, als seien die einander entgegenwirkenden Reaktionen beide monomolekular, kann so erklärt werden, daß tatsächlich eine bimolekulare Acidisierungsreaktion vorliegt und daß der monomolekulare Verlauf nur dadurch vorgetäuscht wird, daß das Gleichgewicht stark auf der Seite des Roseosalzes liegt.

**Lund**, Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1941.



**Neunter bis Elfter Bericht  
der Atomgewichtskommission der Internationalen  
Union für Chemie**

G. P. BAXTER (Vorsitzender), M. GUICHARD, O. HÖNIGSCHMID  
und R. WHYTLAW-GRAY

Mit der Atomgewichtstabelle 1941 (außerdem als Beilage).

In der Atomgewichtstabelle wurden folgende Änderungen  
vorgenommen:

**Neunter Bericht** (Berichtszeit 30. Sept. 1937 bis 30. Sept. 1938):

Phosphor von 31,02 in 30,98.

**Zehnter Bericht** (Berichtszeit 30. Sept. 1938 bis 30. Sept. 1939):

Wasserstoff von 1,0081 in 1,0080

Eisen „ 55,84 „ 55,85

Cassiopeium „ 175,0 „ 174,99

**Elfter Bericht** (Berichtszeit 30. Sept. 1939 bis 30. Sept. 1940):

Holmium von 163,5 in 164,94.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. April 1941.

# Atomgewichte 1941

	Sym- bol	Ord- nungs- zahl	Atom- gewicht		Sym- bol	Ord- nungs- zahl	Atom- gewicht
Aluminium .	Al	13	26,97	Neon . . .	Ne	10	20,183
Antimon . .	Sb	51	121,76	Nickel . . .	Ni	28	58,69
Argon . . .	Ar	18	39,944	Niob . . .	Nb	41	92,91
Arsen . . .	As	33	74,91	Osmium . .	Os	76	190,2
Barium . . .	Ba	56	137,36	Palladium .	Pd	46	106,7
Beryllium .	Be	4	9,02	Phosphor .	P	15	30,98
Blei . . . .	Pb	82	207,21	Platin . . .	Pt	78	195,23
Bor . . . .	B	5	10,82	Praseodym .	Pr	59	140,92
Brom . . . .	Br	35	79,916	Protaktinium	Pa	91	231
Cadmium . .	Cd	48	112,41	Quecksilber .	Hg	80	200,61
Caesium . .	Cs	55	132,91	Radium . .	Ra	88	226,05
Calcium . .	Ca	20	40,08	Radon . . .	Rn	86	222
Cassiopeium .	Cp	71	174,99	Rhenium . .	Re	75	186,31
Cer . . . .	Ce	58	140,13	Rhodium . .	Rh	45	102,91
Chlor . . .	Cl	17	35,457	Rubidium . .	Rb	37	85,48
Chrom . . .	Cr	24	52,01	Ruthenium .	Ru	44	101,7
Dysprosium .	Dy	66	162,46	Samarium . .	Sm	62	150,43
Eisen . . .	Fe	26	55,85	Sauerstoff .	O	8	16,0000
Erbium . . .	Er	68	167,2	Scandium . .	Sc	21	45,10
Europium . .	Eu	63	152,0	Schwefel . .	S	16	32,06
Fluor . . .	F	9	19,00	Selen . . .	Se	34	78,96
Gadolinium .	Gd	64	156,9	Silber . . .	Ag	47	107,880
Gallium . .	Ga	31	69,72	Silicium . .	Si	14	28,06
Germanium .	Ge	32	72,60	Stickstoff .	N	7	14,008
Gold . . . .	Au	79	197,2	Strontium . .	Sr	38	87,63
Hafnium . .	Hf	72	178,6	Tantal . . .	Ta	73	180,88
Helium . . .	He	2	4,003	Tellur . . .	Te	52	127,61
Holmium . .	Ho	67	164,94	Terbium . .	Tb	65	159,2
Indium . . .	In	49	114,76	Thallium . .	Tl	81	204,39
Iridium . . .	Ir	77	193,1	Thorium . .	Th	90	232,12
Jod . . . .	J	53	126,92	Thulium . .	Tm	69	169,4
Kalium . . .	K	19	39,096	Titan . . .	Ti	22	47,90
Kobalt . . .	Co	27	58,94	Uran . . . .	U	92	238,07
Kohlenstoff .	C	6	12,010	Vanadium .	V	23	50,95
Krypton . .	Kr	36	83,7	Wasserstoff .	H	1	1,0080
Kupfer . . .	Cu	29	63,57	Wismut . .	Bi	83	209,00
Lanthan . .	La	57	138,92	Wolfram . .	W	74	183,92
Lithium . .	Li	3	6,940	Xenon . . .	X	54	131,3
Magnesium .	Mg	12	24,32	Ytterbium .	Yb	70	173,04
Mangan . .	Mn	25	54,93	Yttrium . .	Y	39	88,92
Molybdän .	Mo	42	95,95	Zink . . . .	Zn	30	65,38
Natrium . .	Na	11	22,997	Zinn . . . .	Sn	50	118,70
Neodym . .	Nd	60	144,27	Zirkonium .	Zr	40	91,22

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. W. Klemm, Danzig-Langfuhr;  
für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B  
Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig  
Zur Zeit gilt Preisliste 5. — Printed in Germany.